

MULTIVARIATE DATENANALYSE FÜR DIE
KLASSIFIZIERUNG VON KOKSKOHLN MITTELS
PYROLYSE GASCHROMATOGRAPHIE
MASSENSPEKTROMETRIE

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

vorgelegt von
ANNA-MARIA DOMKE
geboren in Duisburg

Fakultät für Chemie
der Universität Duisburg-Essen

in Kooperation mit der
ThyssenKrupp Steel Europe AG
Duisburg

2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2012 bis September 2015 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Schmidt, Fakultät Chemie – Instrumentelle Analytische Chemie, der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 23.03.2016

Gutachter:	PD Dr. Ursula Telgheder
	Prof. Dr. Oliver Schmitz
Vorsitzender:	Prof. Dr. Stefan Rumann

*„Alle sagten, dass das nicht geht.
Dann kam einer, der wusste das nicht
und hat es einfach gemacht.“*

Autor unbekannt

...FÜR MICH

DANKSAGUNG

Für die überaus freundliche und fortwährend konstruktive Betreuung und Zusammenarbeit danke ich sehr herzlich Frau PD Dr. U. Telgheder, Fakultät Chemie – Instrumentelle Analytische Chemie der Universität Duisburg – Essen. Die offenen Gespräche und Diskussionen während meiner Promotion waren mir stets eine Stütze. Frau PD Dr. U. Telgheder und Prof. Dr. O. Schmitz gilt mein Dank für die Übernahme der Gutachten. Prof Dr. S. Rumann danke ich für den Prüfungsvorsitz.

Für die Möglichkeit, die dieser Arbeit zu Grunde liegenden praktischen Arbeiten in den Laboratorien der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* in der Zeit von Oktober 2012 bis September 2015 durchführen zu können, danke ich Herrn Dr. J. Flock sehr herzlich.

Den Herren Dr. H. Mittelstädt und V. Stiskala möchte ich für die Vergabe des interessanten und facettenreichen Themas danken. Darüber hinaus waren die gemeinsamen Diskussionsrunden stets offen und konstruktiv.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. M. Raulf für die Betreuung während meiner Promotion bei der *ThyssenKrupp Steel Europe AG*. Das von ihm entgegen gebrachte Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten, sowie sein Geschick, mich stets zur Ruhe zu bewegen, waren für mich von höchstem Wert. Aber auch die gewährten Freiheiten und die überaus konstruktiven und offenen Diskussionen haben zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen.

Mein weiterer Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen aus der TIS-CH, insbesondere der Abteilung *Brennstoffanalytik*. Fortwährende Freundlichkeit, die angenehme Atmosphäre und die ständige Bereitschaft zur Diskussion und Hilfe, haben nicht nur zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Vielmehr haben sie über die vielen Tiefpunkte während meiner Promotion hinweggetragen. Frau Daniela Lawatsch aus dem Bereich TIS-PT Angewandte Mathematik danke ich sehr herzlich für die freundliche und angenehme Zusammenarbeit.

Nicht zu Letzt gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden. So viel Verständnis und Unterstützung zu erfahren war überwältigend! Eure Geduld und eure emotionale Unterstützung ist nicht mit Worten aufzuwiegen. Danke, dass ihr mir jeden einzelnen Zweifel genommen und immer wieder Mut gemacht habt. Ihr seid großartig! Besonders danken möchte ich noch meinen Eltern, Ellen und Dr. Hans-Jürgen Domke, die immer an mich geglaubt haben. Danke, dass ihr mir die Möglichkeit zu meinem Studium und dieser Promotion gegeben und erhalten habt.

ABSTRACT

Due to the decreasing availability of high-grade coking coals with simultaneously rising prices for these raw materials, steel-producing companies such as *ThyssenKrupp Steel Europe AG* have to intensify studies on quality assurance. In addition to the quality control, the identification of coking coals has to be included for the early detection of any incorrect deliveries and foreign admixtures directly at their delivery. Actually, current routine analysis is no longer purposeful for these issues. In different studies the pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Py-GC/MS) was applied for the investigation of complex substances such as coals. In this thesis, the Py-GC/MS was used to characterize coking coals, identify them clearly due to their chromatographic behavior and, based on these results, classify them.

Firstly, a method for the characterization of coking coals (MeKKDo) was developed, which then was used for the defined issues. After detailed investigation of the pyrolytic behavior of the coals, it was possible to prove by means of Euclidean distances that there are calculable differences between the chromatograms of different coking coals. Using two different methods of the multivariate data analysis, it was possible to develop two models for the identification of coking coals on the basis of their chromatograms. However, both the logistic regression and decision trees were not able to withstand a replication of the routine operation of the analyzer. Chromatographic effects such as shifts in retention times, led to unacceptable deviations in the identification.

Therefore, in cooperation with the company *Lablicate UG*, the mass spectrometric data were used. Since the data are independent of chromatographic variations with this database a valid system for the identification of coking coals have been established.

In context of this thesis, a method for the prediction of the volatile matter of coking coals due to their detected total mass signals could be developed and validated. In addition it was possible to place first cornerstones for the classification of coking coals, such as the separation of the studied coals according to their origin. A finer and technological meaningful separation of coals was not possible yet. Therefore, further investigations of the coals are necessary.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung	3
2. Theoretischer Hintergrund	7
2.1 Kokskohlen und Hochofenkoks	7
2.1.1 Kohlenpetrographie	7
2.1.2 Inkohlung.....	7
2.1.3 Wichtige Eigenschaften und Qualitätsanforderungen an Kokskohlen und Koks.....	8
2.2 Pyrolyse-Gaschromatographie Massenspektrometrie (Py-GC/MS)	12
2.2.1 Pyrolyse	12
2.2.2 Pyrolyse gekoppelt mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie..	14
2.2.3 Stand der Forschung	16
2.3 Py-GC/MS und Multivariate Datenanalyse (MVA)	18
2.3.1 Stand der Forschung	18
2.3.2 Allgemeine Eigenschaften der MVA	21
2.3.3 Relevante Verfahren	21
3. Material	27
3.1 Verwendete Geräte.....	27
3.2 Verwendete Chemikalien	28
4. Methodenentwicklung und –anwendung	29
4.1 Entwicklung einer Methode zur Untersuchung von Kokskohlen mittels Py-GC/MS	29
4.2 Soxhlet-Extraktion und manuelle Säulenchromatographie.....	33
4.3 Entwicklung einer Methode zur Identifizierung von Kokskohlen nach der Py-GC/MS	34
4.4 Übertragung der Ergebnisse auf technologische und rheologische Eigenschaften von Kokskohlen für die Entwicklung einer Methode zur Klassifizierung nach der Py-GC/MS.....	39

5. Ergebnisse und Diskussion	42
5.1 Soxhlet-Extraktion und manuelle Säulenchromatographie.....	42
5.2 Identifizierung von Kokskohlen.....	45
5.2.1 Logistische Regression	46
5.2.2 Entscheidungsbäume	49
5.2.3 Entwicklung eines Identifizierungsmodells auf der Grundlage von massenspektrometrischen Daten.....	53
5.3 Klassifizierung von Kokskohlen.....	55
6. Schlussfolgerung.....	67
7. Ausblick	69
8. Zusammenfassung.....	71
9. Literaturverzeichnis.....	73
10. Anhang.....	78
10.1 Anhang zur Methodenentwicklung	78
10.2 Partikelgrößenanalyse - Ergebnisbericht	79
10.3 Lebenslauf.....	82
10.4 Publikationsliste	85
10.5 Erklärung.....	86

ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

<	kleiner als
>	größer als
ΣGesamt MS	Summe aller im chromatographischen Verlauf detektierten Massensignale
°C	Grad Celsius
µm	Micrometer
ASTM	American Society for Testing and Materials
BA SE	Business Area Steel Europe
C1-C7	Chromatogramm 1 bis 7
CART	Classification and Regression Trees
CÜ	Chromatogramm zur Überprüfung
DIN	Deutsches Institut für Normung
EGA	Emissionsgasanalyse
EN	europäische Norm
eV	Elektronenvolt
FB	Flüchtige Bestandteile
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatographie
HV	high volatile
ISO	International Organization for Standardization
K	Kelvin
K/min	Heizrate
KK	Kokskohle
LV	low volatile
Ma%	Massenprozent
MeKKDo	Methode zur Untersuchung von Kokskohlen
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
MQ	Matching Quality
MS	Massenspektrometrie
MV	mid volatile

nm	Nanometer
Py	Pyrolyse
SIM	single ion monitoring
Temp	Temperatur
Ü-Messung	Überprüfungsmessung

ABBILDUNGEN

Abbildung 2-1:	Vorgänge und Temperaturverlauf in der Verkokungskammer [23] .	9
Abbildung 2-2:	Modell zur Fragmentierung und Diffusion bei der Kohlepyrolyse [26].....	13
Abbildung 2-3:	Pyrolyse-Ofen inkl. Kopplung.....	15
Abbildung 2-4:	schematische Darstellung eines allgemeinen Entscheidungsbaumes [60].....	23
Abbildung 4-1:	Vorhersagematrix nach der logistischen Regression mit C1-C2	38
Abbildung 5-1:	Absorption der Eluate im ATR-FTIR-Spektroskop im chromatographischen Verlauf.....	43

TABELLEN

Tabelle 2-1:	Beispiel für eine Datenbasis, dem dazugehörigen Mittelwert und der daraus resultierenden Standardabweichung.....	25
Tabelle 2-2:	Beispiel für standardisierte Messdaten	25
Tabelle 2-3:	Beispielberechnung der euklidischen Differenzen für eine Probe..	25
Tabelle 3-1:	Auflistung der verwendeten Geräte	27
Tabelle 3-2:	für die Extraktion und Säulenchromatographie verwendete Lösungsmittel.....	28
Tabelle 4-1:	GC-Ofen Temperaturprogramm	32
Tabelle 4-2:	technische Einstellungen.....	33
Tabelle 4-3:	Abfolge der verwendeten Lösungsmittel/Lösungsmittelgemische.	34
Tabelle 4-4:	aus der Regression berechnete Vorhersage der flüchtigen Bestandteile.....	41
Tabelle 5-1:	Ergebnisse der ersten Anwendung der logistischen Regression.....	46
Tabelle 5-2:	Fortsetzung Tabelle 5-1	47
Tabelle 5-3:	Ergebnisse der logistischen Regression nach Variation der Trainingsmenge	47
Tabelle 5-4:	Fortsetzung Tabelle 5-3	48
Tabelle 5-5:	Ergebnisse der Überprüfungsmessungen.....	48
Tabelle 5-6:	Fortsetzung Tabelle 5-5	49
Tabelle 5-7:	Ergebnisse aus den Entscheidungsbäumen.....	49
Tabelle 5-8:	Fortsetzung Tabelle 5-7	50
Tabelle 5-9:	Ergebnisse der Überprüfungsmessung.....	50
Tabelle 5-10:	Fortsetzung Tabelle 5-9	51
Tabelle 5-11:	Ergebnisse der Überprüfungsmessungen unter Verwendung der CryoTrap	52
Tabelle 5-12:	Fortsetzung Tabelle 5-11	53
Tabelle 5-13:	Ergebnisse der Vorhersage der Überprüfungsmessungen auf der Grundlage von massenspektrometrischen Daten im Retentionszeitfenster 1,5-45,9 min	54
Tabelle 5-14:	Fortsetzung Tabelle 5-13	55
Tabelle 5-15:	Beispiel für die Vorhersage zweier Kokskohlen (KK).....	58
Tabelle 5-16:	Vorhersage dreier aktueller Kokskohlen	59
Tabelle 5-17:	Ergebnisse der internen Validierung.....	60

DIAGRAMME

Diagramm 4-1:	Vergleich der unterschiedlichen Kornbänder bei 20 K/min	30
Diagramm 4-2:	Vergleich der Ausgasungsprofile einer Kokskohle in Abhängigkeit von der verwendeten Heizrate	31
Diagramm 4-3:	Unterschiedliche Probenmengen bei 20 K/min	32
Diagramm 4-4:	Beispielchromatogramme von 4 Kokskohlen gemessen mit MeKKDo	35
Diagramm 4-5:	Detailansicht (8-32 Minuten) der Beispielchromatogramme zur Visualisierung der Unterschiede in den Chromatogrammen	36
Diagramm 4-6:	Euklidische Distanzen über das komplette Chromatogramm	36
Diagramm 4-7:	Euklidische Distanzen für die im Retentionszeitfenster von 10 – 35 min dominanten Massensignale	37
Diagramm 4-8:	Auftragung \sum Gesamt MS gegen die flüchtigen Bestandteile	40
Diagramm 4-9:	Beispielregression aus 8 Kohlen	41
Diagramm 5-1:	Chromatogramm der Kokskohle	42
Diagramm 5-2:	Chromatogramm des Soxhlet-Extraktes	43
Diagramm 5-3:	Chromatogramm von Eluat Nr. 15	44
Diagramm 5-4:	Retentionszeitfenster 35-45 min von Eluat Nr. 15	45
Diagramm 5-5:	Auftragung der Summe alle Massensignale gegen die Flüchtigen Bestanteile	56
Diagramm 5-6:	lineare Regression der Summe aller Massensignale gegen die Flüchtigen Bestandteile	57
Diagramm 5-7:	Beispielregression mit 8 Kohlen	58
Diagramm 5-8:	Unterteilung der untersuchten Kohlen anhand pyrolytischer Daten in Kombination mit dem Schwefelgehalt	61
Diagramm 5-9:	Unterteilung der untersuchten Kohlen anhand pyrolytischer Daten in Kombination mit der Dilatation	62
Diagramm 5-10:	Abhängigkeit zwischen der Fluidität und der \sum Gesamt MS	63
Diagramm 5-11:	Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem Schwefelgehalt, der \sum Gesamt MS und der Fluidität	64
Diagramm 5-12:	Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem Schwefelgehalt, der \sum Gesamt MS und der Dilatation	64
Diagramm 5-13:	Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem Schwefelgehalt, der \sum Gesamt MS und dem Vitritgehalt	65

Diagramm 9-1:	20fach Messung einer Kokskohle zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Probenmenge von 0,4 mg (Heizrate 20 K/min)	78
---------------	--	----

1. EINLEITUNG, PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG

Der Naturstoff Kohle wird weltweit als Rohstoff eingesetzt. Vor allem als Energieträger in Kohlekraftwerken und als Ausgangsstoff für den für die Stahlerzeugung wichtigen Koks. Die *ThyssenKrupp Steel Europe AG* (BA SE) erzeugte im Jahr 2014 etwa 12,2 Mio.t Stahl¹ und benötigte hierfür rund 4 Mio.t Koks hoher Qualität². Der für dessen Herstellung notwendige und wichtige Rohstoff Kokskohle steht im Fokus dieser Arbeit. Mit dem Beschluss des Steinkohlefinanzierungsgesetzes, welches die Subventionierung des Steinkohlenbergbaus nur noch bis 2018 gewährleistet, sank die Verfügbarkeit qualitativ hochwertiger und für die Unternehmen der Stahlindustrie, bewährte Stein- bzw. Kokskohlen [1]. Der Import von Kokskohlen aus Übersee, aber auch Tschechien und Afrika nimmt immer mehr zu. Die Qualität dieser, auf dem Weltmarkt verfügbaren, Kohlen muss vor ihrer Verwendung aufwendig und sorgfältig geprüft werden. Darüber hinaus stiegen die Preise für diesen Rohstoff hoher Güte zunächst stark an, bis sie auf Grund geringerer Produktionsraten seitens der Stahlindustrie deutlich sanken³. Der Einsatz von minderwertigen Kokskohlen ist für die BA SE jedoch keine Alternative, um höhere Kosten zu umgehen, denn dabei kann es neben Abweichungen in der Koksfestigkeit durch ein ungünstiges Verflüssigungs-/Wiederverfestigungsverhalten (plastischer Bereich) einer Kohle während des Verkokungsprozesses auch zu einem Aufbrechen und somit zu einer Betriebsstörung durch zu hohe Treibdrücke innerhalb der Kammeröfen kommen. Konkret werden somit Kokskohlen mit einem breiten plastischen Bereich bei gleichzeitiger hoher Viskosität im flüssigen Zustand verlangt. Ferner wird für den Hochofenprozess ein solcher Koks benötigt, welcher eine hohe Festigkeit bei gleichzeitiger hoher Porosität aufweist. Denn neben der Funktion als Reduktionsmittel und Energielieferant in Form von Verbrennungswärme, dient der Koks als Stützschiicht der sich langsam verflüssigenden Erzschiicht [2]. Gleichzeitig müssen die bei der Eisenreduktion entstehenden Gase durch die Koksschiicht hindurch nach oben in die kälteren Zonen des Hochofens diffundieren können, wo sie zum Einen im Bouduard-

¹ <http://www.stahl-online.de/wp-content/uploads/2013/08/Folie118.png>, 02.09.2015, 11:19 Uhr

² <http://www.stahl-online.de/index.php/themen/stahltechnologie/stahlerzeugung/>, 02.09.2015, 12:17 Uhr

³ <http://vdkf-ev.de/content/aktuelles/aktuelles-frames.htm>, 25.11.2015, 14:56 Uhr

Gleichgewicht verbraucht und zum Anderen am Hochofenkopf abgezogen werden. Eine Schmelztemperatur höher der des Eisenerzes/Eisens ist somit erforderlich.

Aktuell werden in der betrieblichen Analytik der BA SE die in kohleverarbeitenden Unternehmen üblichen Parameter wie Wasser- und Aschegehalt, dem Gehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, der Brennwert oder auch der Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen bestimmt. Auch rheologische Parameter, wie die Fluidität (Verflüssigungsverhalten bei Temperatureinfluss) oder die Dilatation (Blähverhalten der Kohle bei Temperatureinfluss) werden routinemäßig bestimmt. Sie dienen der technologischen Abstimmung der Verkokungsparameter und sind Grundlage für die optimale Umsetzung der Kohlen zum Koks. Diese und alle weiteren Routineparameter reichen jedoch nicht mehr aus, um die Qualität der Kokskohlen nachhaltig zu bewerten. Immer öfter kommt es zu Abweichungen in der erwarteten Koksqualität, welche nicht anhand der oben beschriebenen Parameter erfasst werden. Auch bei der Berechnung der Verkokungsparameter spielt die Qualität der Kohlen eine entscheidende Rolle. Neben der Reduzierung der Koksrates (Menge des eingesetzten Kokses, reduziert durch das Einblasen von minderwertigen und kostengünstigeren Einblaskohlen als Energielieferant in den Hochofen) während des Hochofenprozesses, um Kosten zu sparen, suchen Stahlunternehmen daher nach neuen Möglichkeiten den Einsatz der zur Verfügung stehenden Kokskohlen zu optimieren. Die Bestimmung der Qualität des gelieferten Rohstoffes steht dabei im Fokus. Über die oben genannten Probleme hinaus, kann auch die Beimischung von Fremdstoffen oder minderwertigen Kohlen zu starken Veränderungen der Kohleeigenschaften führen. Deshalb werden Verfahren wichtig, welche eine sichere und schnelle Identifizierung der angelieferten Kokskohlen ermöglichen.

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Qualität von Kokskohlen ist die Verwitterung während ihres Transportes und ihrer Lagerung. Durch lange Transportwege zwischen der Miene und dem Bestimmungsort, sind die Kohlen oft mehrere Wochen einer natürlichen Witterung ausgesetzt. Hierbei wirken Regen, UV-Strahlung und Wärme/Kälte auf die Kohle ein. Während der Lagerung auf der Halde kann es auf Grund von erhöhten Drücken innerhalb des Haufwerkes zusätzlich zu einer Wärmeentwicklung im Inneren kommen. Dies kann zu Veränderungen der Kohle und ihrer Eigenschaften führen. Das Verwitterungsverhalten von Kokskohlen aufzuklären, gewinnt infolgedessen zunehmend an Bedeutung. Die organisch-chemischen Routineparameter sind auch hier kein Indikator für etwaige Veränderungen der Eigenschaften. Untersuchungen haben gezeigt, dass die

brennstoffanalytischen Parameter wie der Heizwert, die Flüchtigen Bestandteile oder auch der Gehalt an Schwefel keinerlei Veränderung in Folge von Verwitterung anzeigen. Lediglich die Fluidität und Dilatation zeigen eine deutliche Abnahme im Verlauf der Verwitterung. Bisher ist es jedoch nicht möglich, diesen Abfall zu erklären oder einer strukturellen bzw. chemischen Veränderung innerhalb der Kohle genau zuzuordnen. Verschiedene Untersuchungen lassen jedoch oxidative Reaktionen vermuten [3–5].

Die Pyrolyse-Gaschromatographie Massenspektrometrie (Py-GC/MS) ist eine in der Literatur häufig verwendete Methode zur Untersuchung von Kohlen und ihrer Produkte wie Teer oder Gas. Sie ermöglicht die gezielte Zersetzung oder Verbrennung des Materials mit anschließender chromatographischer Trennung der Gase in einzelne Bestandteile beziehungsweise Bestandteilgruppen. Die Analyse erfolgt massenspektrometrisch und ermöglicht Aussagen über chemische Bestandteile (vergl. Kapitel 2.2). Bisher wurden jedoch nur einzelne Kohlen oder Sonderkohlen, wie Braunkohlen, untersucht und charakterisiert [6–9]. Eine Klassifizierung wurde meist nur für ausgesuchte, im Interessenbereich des jeweiligen Forschungskreises liegende Kohlegruppen vorgenommen. Ziel der in der Literatur dargestellten Ergebnisse war oft die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und das Nachweisen von Einzelsubstanzen bzw. Substanzklassen [10–14].

Im Rahmen dieser Arbeit soll mittels Py-GC/MS ein Verfahren entwickelt werden, welches eine schnelle und sichere Identifizierung der Kokskohlen ermöglicht. Innerhalb von möglichst kurzer Zeit sollen die angelieferten Kohlen auf ihre Identität hin geprüft werden können. Hierfür ist es notwendig, eindeutige Merkmale oder Muster für jede Kohle zu erkennen und darauf basierend eine Datenbank aller im laufenden Betrieb der BA SE verwendeten Kohlen aufzubauen. Darüber hinaus sollen, durch Übertragung der Erkenntnisse aus der Identifizierung auf technologische bzw. rheologische Eigenschaften der Kohlen, Zusammenhänge zwischen eben diesen Parametern und den pyrolytischen Daten aufgedeckt werden. Dies soll eine Beurteilung der Kohlequalität im Hinblick auf ihr Verkokungsverhalten ermöglichen, welche zu einer Klassifizierung bzw. Gruppierung der Kohlen ohne bzw. vor einer aufwendigen technologischen Untersuchung führen sollen.

Für jede dieser Aufgabenstellungen ist es zunächst notwendig, eine geeignete Methode zu etablieren. Hierbei werden zuerst sowohl die optimale Probenmenge als auch das Kornband (Korngröße der Probe) untersucht. Darüber hinaus müssen die Pyrolysezeit

und -temperatur sowie die chromatographischen Bedingungen untersucht und optimiert werden.

Schließlich wird die multivariate Datenanalyse herangezogen, um Korrelationen und Zusammenhänge zwischen den chromatographischen Daten und den Routineparametern besser erkennen zu können. Überdies werden durch die Betrachtung der Ergebnisse mit statistischen Modellen die Komplexität der Kohlen und die Schwankungen der Analysenmethode berücksichtigt.

2. THEORETISCHER HINTERGRUND

2.1 Kokskohlen und Hochofenkoks

Zunächst soll ein Überblick über den Rohstoff Kokskohle und dessen Erzeugnis, den Hochofenkoks, verschafft werden. Hierfür wird nicht nur in die Kohlenpetrographie eingeführt, sondern auch die Verarbeitung und die damit verbundenen wichtigsten Parameter dargestellt.

2.1.1 Kohlenpetrographie

Kohle ist ein makromolekularer Naturstoff mit heterogener Zusammensetzung von hauptsächlich pflanzlichem Ursprung. Sie entsteht während der sogenannten Inkohlung von abgestorbenem pflanzlichem Material bei hohen Drücken, Sauerstoffabschluss und gesteigerten Temperaturen über Millionen Jahre [15]. Im Wesentlichen besteht sie aus der organischen Brennstoffsubstanz (Macerale) und anorganischen Mineralien (Begleitstoffe) [16,17,15]. Letztere sind mit der organischen Struktur verknüpft und liegen als Salze oder mineralische Einschlüsse vor [18,19].

Die Macerale lassen sich in drei Hauptgruppen unterteilen: Vitrinite, Liptinite und Inertinite [15,20]. Die Vitrinite können den, während der Inkohlung durch chemische Ab- und Umbaureaktionen umgesetzten, verholzten Bestandteilen der Pflanzen zugeordnet werden. Die Umwandlung von organischem Material aus Harzen, Algen oder Pilzen mit einem hohen Wasserstoffanteil führen zu den Liptiniten. Inertinite entstehen im Wesentlichen aus den gleichen Materialien wie die übrigen Macerale, jedoch durch Zersetzungs- und Oxidationsreaktionen oder Pilzbefall⁴ [20]. Sie sind im Gegensatz zu den Vitriniten und Liptiniten weitgehend nicht reaktiv (inert) [21,20].

2.1.2 Inkohlung

Der Entstehungsprozess von Kohle wird als die sogenannte Inkohlung bezeichnet und beschreibt die Umsetzung von abgestorbenem pflanzlichem Material unter Sauerstoffabschluss [20]. Nach dem Absterben von auf feuchtem Boden wachsenden höheren Pflanzen, werden diese auf Grund von sich absenkendem Untergrund zügig mit Wasser bedeckt. Mikroorganismen steuern nun die Umwandlung der Pflanzenteile

⁴ <http://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/maceral/9856>, 12.11.2014, 12:15 Uhr

zunächst in Torf und bei weiterem Absinken in Kohle. Biopolymere, wie Proteine oder Kohlenhydrate, werden in ihre Monomere zerlegt und können durch Polykondensation neue Makromoleküle bilden [21]. Durch fortschreitendes Absinken und anhaltende Kondensation, kommt es zur Humifizierung, bei der funktionelle Gruppen verloren gehen und eine Umwandlung in Humine stattfindet. Diese biochemische Phase der Diagenese führt letztendlich zur Braunkohle [20,21].

Durch weiteres Absinken der kohleführenden Schichten in tiefere geologische Regionen während der zweiten Phase der Inkohlung (geochemische Phase), beginnt die Temperatur zu steigen, welche in Abhängigkeit der Zeit die weitere Umwandlung beeinflusst und steuert [21,20]. Es kommt zu einer verstärkten Aromatisierung der Kohlestruktur, welche im weiteren Verlauf der Inkohlung durch den Anstieg des Druckes weiter begünstigt wird und schließlich zur Steinkohle führt [21]. Das Stadium der Inkohlung, der so genannte Inkohlungsgrad, hat direkten Einfluss auf die physikalisch-chemische Veränderung von Kohlen [21,17]. So unterscheiden sich die verschiedenen Kohlearten (z.B. Braunkohlen und Steinkohlen) vor allem durch ihren Kohlerang und sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie dem Heizwert und den Flüchtigen Bestandteilen, verschieden [22]. Anthrazit als reiner Kohlenstoff stellt das Ende der Inkohlung dar.

2.1.3 Wichtige Eigenschaften und Qualitätsanforderungen an Kokskohlen und Koks

Kokskohlen werden üblicherweise zur Herstellung von Koks eingesetzt. Während dieses Prozesses wird die organische Struktur der Kohlen in einer Zeit von etwa 25 Stunden bei bis zu 1200 °C unter Sauerstoffausschluss zu Kohlenstoff reduziert. Hierfür wird die Kokskohle mit einer Korngröße von < 10 mm in den vorgeheizten Ofen mit einer Wandtemperatur von 1200-1350 °C eingebracht und der Ofenraum verschlossen. Innerhalb der darauf folgenden 25 Stunden wird die Kohle, wie in Abbildung 2-1 dargestellt, ausgehend von den heißen Wänden hin zur Kammermitte, in Koks umgewandelt [23].

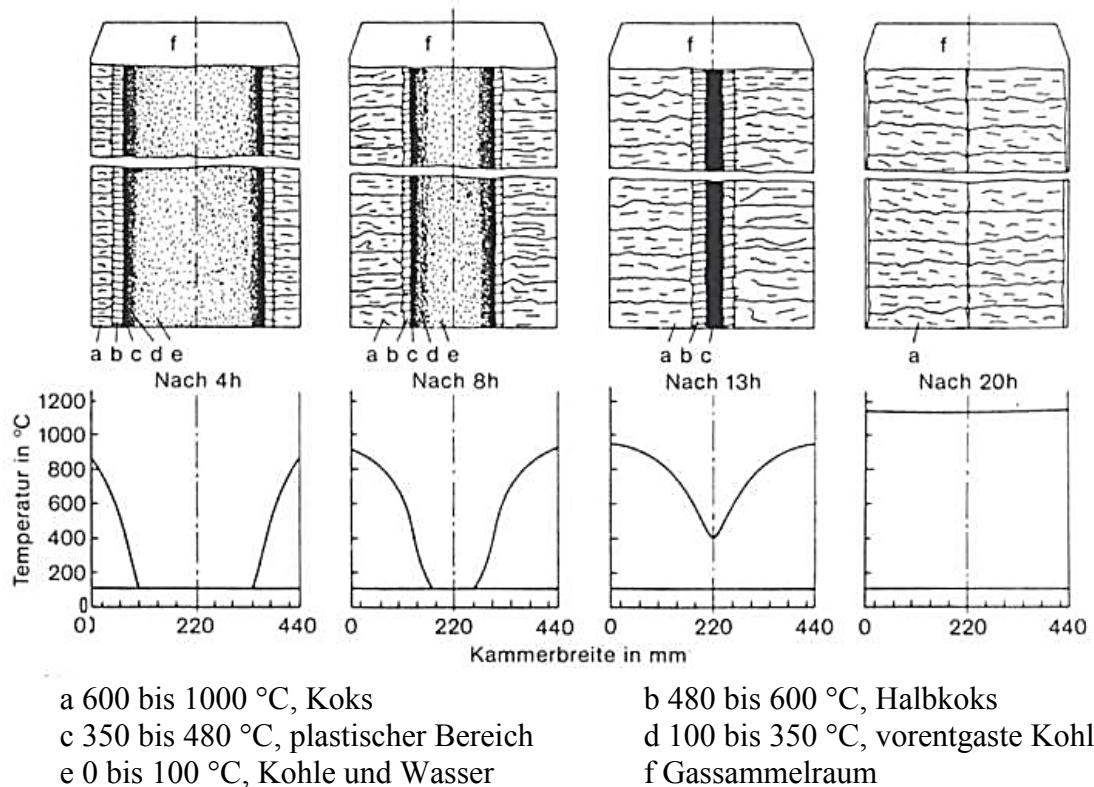


Abbildung 2-1: Vorgänge und Temperaturverlauf in der Verkokungskammer [23]

Der so erzeugte Koks mit einer Korngröße von > 20 mm wird anschließend unter anderem im Hochofenprozess eingesetzt (Hochofenkoks). In diesem Prozess zur Roheisenherstellung erfüllt der Koks drei wichtige Aufgaben. Er dient zum einen als mechanische Stüttschicht im unteren Teil des Ofens, durch die das flüssige Roheisen nach unten abfließen kann und gewährleistet zugleich den entgegengesetzten Gasdurchgang in höher liegende Hochofenbereiche. Die zweite Aufgabe besteht darin, durch Verbrennung die erforderliche Prozess-Wärme zu erzeugen. Dies geschieht mit Hilfe von vorgewärmter Luft, welche von unten und den Seiten in den Hochofen eingeblasen wird. Als Drittes fungiert der Koks als Kohlenstoffmonoxid-Lieferant, welches durch die Vergasung des Kokes entsteht und als Reduktionsmittel zwingend erforderlich ist [20].

Um diesen Ansprüchen zu genügen, werden an den Hochofenkoks bestimmte Qualitätsanforderungen gestellt. Für die Stützfunktion muss der Koks mechanisch fest sein [2]. Er darf im Verlauf des Prozesses weder zerdrückt, noch zerrieben werden. Des Weiteren soll in diesem Zusammenhang eine dem übrigen Möller (Mischung aus eisenhaltigem Erz und Zuschlagsstoffen wie beispielsweise Kalk, welcher im Wechsel mit Koks schichtweise in den Hochofen eingebracht wird) ähnliche Stückigkeit (Korngröße und Form) gegeben sein, um günstige Strömungsverhältnisse zu schaffen [2].

Dies gewährleistet einen optimalen Gasstrom durch die Beschickung (Möller und Koks). Darüber hinaus mitentscheidend für die Koksqualität sind ein hoher Heizwert und nur in geringem Maße enthaltene Begleitstoffe wie Schwefel oder Wasser. Auch sollte der Aschegehalt möglichst gering sein. Vor allem Schwefel muss vor der Weiterverarbeitung des Roheisens aufwendig und kostenintensiv entfernt werden [2].

Eine entscheidende technologische Größe für den Einsatz eines Kokes ist die Koksfestigkeit [20]. Bestimmt wird diese Kenngröße gewöhnlich durch eine mechanische Beanspruchung des Kokes in einer Prüftrommel bei festgelegter Umdrehungszahl. Eine anschließende Siebanalyse liefert zum einen den Abrieb, welcher den Anteil des getrommelten Kokes darstellt, der ein Sieb mit einer Maschenweite von 10 mm passiert. Der Anteil, der auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 40 mm zurückbleibt, wird zum anderen als Trommelfestigkeit bezeichnet und zur Beurteilung des Kokes herangezogen [23]. Um einen Koks zu erzeugen, der die oben genannten Eigenschaften aufweist, ist der Einsatz von Kokskohlen mit bestimmten rheologischen und petrographischen Eigenschaften und Qualitätsmerkmalen erforderlich [20].

Wichtige rheologische/technologische Eigenschaften

Die maximale Fluidität F_{max} wird nach ASTM D 2639-08 durch den Plastometertest nach Gieseler bestimmt und beschreibt die Temperatur, bei der die Kohle die höchste Fließfähigkeit besitzt [23,24]. Der Dilatationsverlauf beschreibt das Verhalten der Volumenänderung einer Kohle unter Wärmeeinfluss. Er wird nach DIN 51739 bestimmt und liefert als Kennzahlen die Kontraktion k (Zusammenziehen im unteren Temperaturbereich) und die Dilatation d (Aufblähen der Kohle als Folge der Verdampfung der flüchtigen Bestandteile) [25]. Sowohl die Bestimmung von F_{max} als auch die Untersuchung des Dilatationsverlaufes liefern darüber hinaus die Erweichungs- und Erstarrungstemperatur und alle Parameter zusammengefasst ergeben den plastischen Bereich einer Kohle [23]. Letzterer sollte möglichst breit sein, bei gleichzeitig hoher Viskosität der flüssigen Phase. Außerdem kann aus den Ergebnissen des Dilatationsverlaufes die *G-Zahl* berechnet werden.

Diese Kennzahl kann verwendet werden, um aus den Kohleeigenschaften die Koksfestigkeit näherungsweise zu berechnen [23]:

$$G = \frac{(t_E + t_V)}{2} \cdot \frac{(k + d)}{(k \cdot t_V + d \cdot t_E)} \quad (Gl I)$$

Mit:

G = Koksbildungsvermögen

t_E [°C] = Erweichungstemperatur

t_V [°C] = Verfestigungstemperatur

k [%] = Kontraktion

d [%] = Dilatation

Auch der Treibdruck beeinflusst die Koksbildung. Die während der Verkokung gebildeten Gase liegen in der flüssigen Phase als Blasen vor. Bei einem zu hohen Treibdruck sind diese Blasen zu groß und es entsteht ein Koks mit geringer Festigkeit. Außerdem kann es durch zu geringen Ausgleich des Druckes durch die Kontraktion zu starken mechanischen Belastungen an den Ofenwänden kommen, was im schlimmsten Fall zu einem Aufbrechen der Öfen führen kann [20].

Wichtige petrographische Eigenschaften

Eine weitere wichtige, jedoch petrographische Einflussgröße, ist das Reflexionsvermögen R einer Kohle:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (Gl II)$$

I_0 = senkrecht aufgestrahlter Lichtstrom

I_R = senkrecht zurückgestrahlter Lichtstrom

Dabei wird in einem Anschliff an einem zufällig orientierten Kohlekorn mit nicht polarisiertem Licht gemessen [23]. Üblicherweise wird das mittlere (zufällige) Reflexionsvermögen des Vitrits R_m prozentual auf das eingestrahlte Licht bezogen. Wiederholt man diese Messung über einen definierten Bereich des Anschliffes, erhält

man ein Histogramm, welches den Reflexionsbereich der Kohle widerspiegelt. Eine Kohle mit guten Verkokungseigenschaften sollte möglichst nur ein Maximum im Histogramm aufweisen, da mehrere Maxima auf mehrere plastische Bereiche hinweisen. Dies wiederum führt in der Regel zu einem minderwertigen Koks [23,20].

Mit Kenntnis über die wichtigen rheologischen/technologischen und petrographischen Eigenschaften der Kokskohlen, sowie deren Einfluss und Zusammenhang, ist es möglich, die Verkokungsparameter optimal einzustellen und die Kokseigenschaften zu schätzen. Auch ist es mit Hilfe der Eigenschaften und Kennzahlen möglich, Kohlemischungen (engl. *blends*) herzustellen, welche einen Koks mit optimalen Eigenschaften liefern [23]. So können beispielsweise hochwertige und damit teure Kohlen mit solchen gemischt werden, welche weniger gute Eigenschaften aufweisen. Man erhält so einen guten Koks bei geringeren Rohstoffkosten.

Die beschriebenen technologischen Parameter sollen in Kombination mit im Rahmen dieser Arbeit erzeugten chromatographischen Daten für eine Qualitätsbeurteilung herangezogen werden. In diesem Zusammenhang sollen sie sowohl in die Identifizierung als auch die Klassifizierung der Kokskohlen einfließen. So soll die in der Literatur neben der Identifizierung von Kokskohlen ebenfalls noch nicht beschriebene Korrelation zwischen chromatographischen Daten und technologischen bzw. rheologischen Parameter ermöglicht werden.

2.2 Pyrolyse-Gaschromatographie Massenspektrometrie (Py-GC/MS)

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendete Analystechnik, ihre Vorteile und Verfahrensweisen aufgezeigt.

2.2.1 Pyrolyse

Unter der Pyrolyse versteht man das Erhitzen und Zersetzen von Stoffen unter inerten, also sauerstofffreien Bedingungen. Im Allgemeinen kann man sie als Depolymerisation oder Dekomposition der makromolekularen Struktur von Substanzen bezeichnen [20,26].

Durch das Aufheizen einer Kohleprobe in inerter Atmosphäre werden zunächst oberflächlich adsorbierte Substanzen wie Wasser freigesetzt. Mit steigender Temperatur beginnen die leicht flüchtigen Substanzen zu verdampfen. Hinzu kommen Cracking-Reaktionen (von engl. *crack*, deutsch: spalten), welche Fragmente freisetzen, die sich in ihrer molekularen Größe unterscheiden. Kleine Fragmente führen zu gasförmigen Produkten und dem sogenannten *char* (deutsch: Verkohlungsrückstand), große Fragmente hingegen zum Teer. In allen drei Fällen spricht man von primären Produkten

bzw. Reaktionen (vergl. Abbildung 2-2) [26]. Durch diffusive Vorgänge können diese Produkte aus den Partikeln hinaus transportiert und als Teer, *char* oder „leichtes Gas“ abgegeben werden. Gleichzeitig können diese Produkte jedoch auch in die Poren der Kohlepartikel diffundieren und dort verschiedene sekundäre Reaktionen eingehen. Diese Kreuzreaktionen führen zu sekundärem Teer, *char* und Gas, welches nach der Diffusion an die Oberfläche als leichtes Gas an die Atmosphäre abgegeben wird [26].

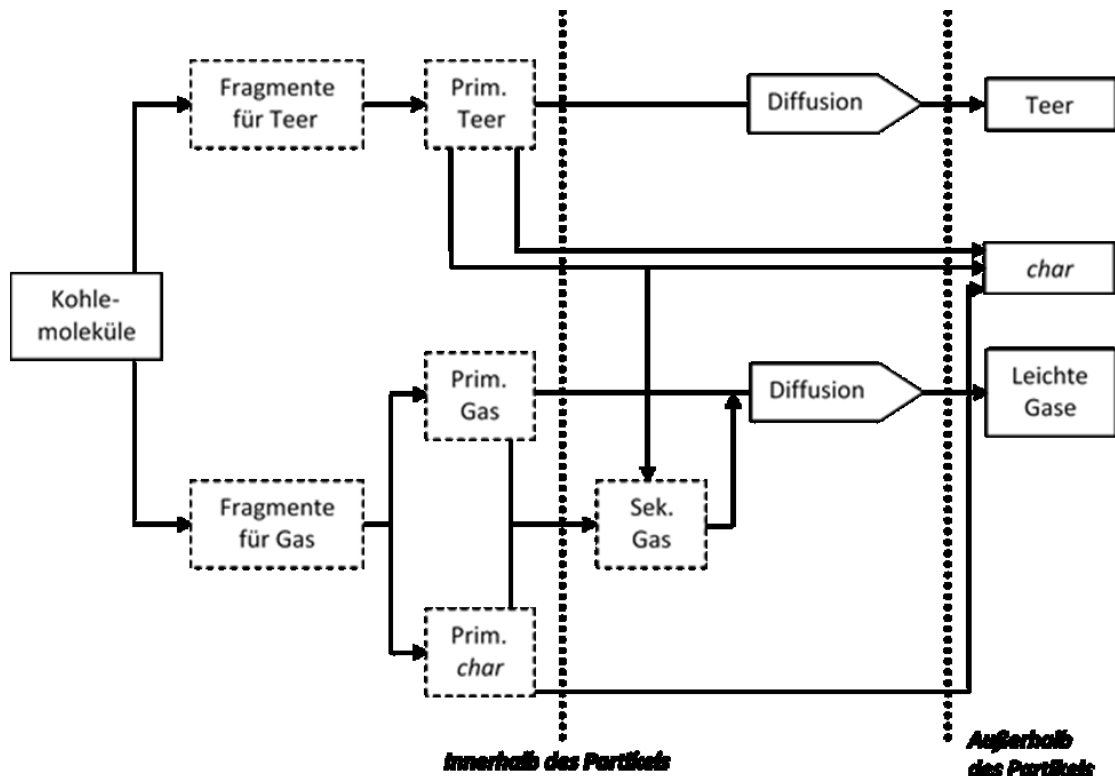


Abbildung 2-2: Modell zur Fragmentierung und Diffusion bei der Kohlepyrolyse [26]

All diese Reaktionen sind im Wesentlichen abhängig von der Temperatur, dem vorherrschenden Druck und der Partikelgröße der Kohle [26,27]. Chen et al. beschrieb beispielsweise, dass eine höhere Temperatur eine vermehrte Ausgasung und beschleunigte Diffusion der Gase aus dem Kohlepartikel hinaus begünstigt. Dies hat die Verringerung von sekundären Reaktionen zur Folge [26]. Ein erhöhter Druck hingegen begünstigt die Diffusion in die Kohleporen und führt schließlich zu mehr sekundären Reaktionen [27]. Avid et al. zeigten darüber hinaus den Einfluss von Endtemperatur und Heizrate auf das allgemeine Ausgasungsverhalten von ausgesuchten Kohlen. Sie beschrieben, dass mit steigender Endtemperatur auch die Summe der ausgetretenen Gase ansteigt. Eine Erhöhung der Heizrate führt hingegen zu einem stufenweisen Abfall der Emission dieser Gase [28].

Durch die Wahl der Pyrolyseparameter können die Vorgänge während der Zersetzung somit gezielt gesteuert werden. Auch können prozessnahe Bedingungen nachgestellt werden, um Vorgänge während der Kohleverarbeitung aufzuklären. Gleichbleibende Bedingungen erlauben eine Untersuchung verschiedener Kohlen und den anschließenden Vergleich untereinander.

2.2.2 Pyrolyse gekoppelt mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Die Pyrolyse (Py) gekoppelt mit der Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS) (kurz: Py-GC/MS) ist eine weitverbreitete Methode zur Charakterisierung von Polymeren. Neben Polymeren werden biologische Strukturen wie Proteine und andere Kohlenstoffmaterialien mittels Py-GC/MS analysiert [29,30]. Aber auch Kohlen rücken immer mehr in Fokus für die Anwendung dieser Methode. Sie erlaubt die Untersuchung von bei der Pyrolyse der Probe emittierten Gasen und Zersetzungsprodukten mittels gaschromatographischer Trennung und anschließender massenspektrometrischer Detektion [31,32].

Auf Grund der hohen Komplexität der Kohlematrix und der daraus entstehenden Pyrolyseprodukte (Pyrolysat) ist eine gaschromatographische Separation der ausgasenden Komponenten von großer Bedeutung. Die anschließende massenspektrometrische Analyse ermöglicht nicht nur einen chemischen Überblick über die eluierten Substanzen. Auch können gezielt bestimmte Verbindungen beobachtet werden und Rückschlüsse auf den chemischen Ursprung und mögliche Strukturen in der Probe gezogen werden.

Es gibt in erster Linie zwei unterschiedliche Verfahrensweisen für die Pyrolyse. In beiden Fällen befindet sich die Probe in einem entsprechenden Tiegel. Einerseits kann dieser Tiegel nun in ein Quarzrohr, welches sich in einem Ofen befindet, eingelassen und dort definiert erwärmt werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Ofen-Pyrolyse. Die zweite Variante beschreibt die sogenannte Flash-Pyrolyse. Hierbei wird eine Probe schlagartig auf eine definierte Temperatur erhitzt. Dies kann durch einen Heizdraht, eine Platinfolie oder eine ferromagnetische Legierung erfolgen. Die Verwendung einer solchen Legierung, welche durch das Anlegen einer Wechselspannung einem Magnetfeld ausgesetzt wird, wird als Curie-Punkt-Pyrolyse bezeichnet [33,34].

Die Ofen-Pyrolyse bietet gegenüber der Curie-Punkt-Pyrolyse zusätzlich die Möglichkeit zur sogenannten *evolved gas analysis* (EGA, deutsch: Emissionsgasanalyse). Die Probe wird hierzu mittels einer definierten Heizrate (Temperaturschritt pro Zeiteinheit) von einer Start- bis hin zu einer Endtemperatur aufgeheizt. Dabei entstehende

Gase werden kontinuierlich vom Trägergasstrom zum Analysator transportiert. Über den kompletten Pyrolysezeitraum werden so Daten des Pyrolysates erfasst und ein sogenanntes Ausgasungsprofil (EGA-Profil) generiert [35]. Hierdurch werden Ausgasungsmaxima und -verhalten aufgeklärt und so die Entwicklung einer auf die Probe zugeschnittenen Methode ermöglicht. In diesem Zusammenhang besteht ferner die Möglichkeit in bestimmten Zeit- bzw. Temperaturabschnitten keine oder gezielte Analytik durchzuführen. Diese Methode wird als *Heartcut*-Analyse (deutsch: Ausschnitt) bezeichnet und kann unter anderem zum Schutz des Analysators beispielsweise vor Wasser oder anderen schädlichen Substanzen eingesetzt werden [36].

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Ofen-Pyrolysator verwendet, welcher sowohl die Ofen- als auch eine Flash-Pyrolyse ermöglicht. Letztere wird durch das Vorheizen des Ofenraumes auf die gewünschte Temperatur vor Hineingabe der Probe realisiert.

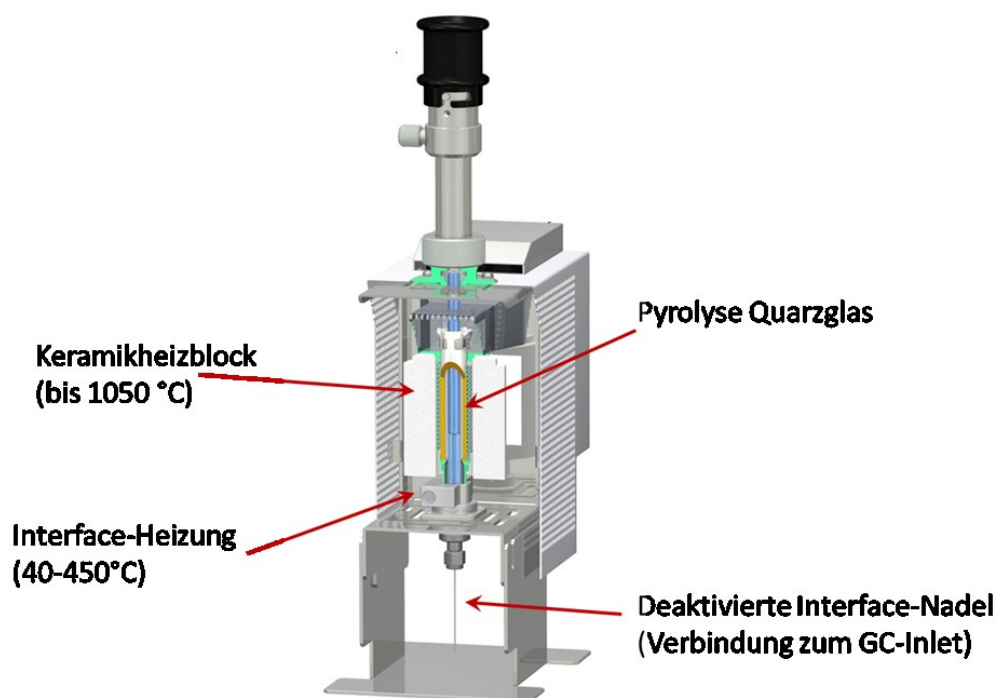


Abbildung 2-3: Pyrolyse-Ofen inkl. Kopplung⁵

Die Kopplung der Pyrolyseeinheit an den Gaschromatographen erfolgt über das sogenannte Inlet, welches durch eine Nadel mit dem Pyrolysator verbunden ist. Die Reaktionsgase werden durch einen Trägergasstrom aus dem Ofen hinaus in das Inlet und an dessen Unterseite schließlich auf die Trennsäule geleitet. Hierbei besteht die Möglichkeit, die komplette pyrolysierte Probe auf die Säule zu geben oder nur einen

⁵ <http://www.frontier-lab.com/wp/wp-content/uploads/2013/11/PY3030.pdf>, 04.11.2015, 13:04 Uhr

definierten Teil (Split). Bei der Verwendung eines solchen Splits werden die Reaktionsgase in einem bestimmten, einstellbaren Verhältnis verdünnt [37]. Ein Split wird zumeist bei der Verwendung von Kapillarsäulen und hochkonzentrierten Proben eingesetzt, da weitaus geringere Probenmengen benötigt werden, als für gepackte Säulen [38,39]. In jedem Fall verhindert ein Splitting die Überschreitung der jeweiligen Säulenkapazität (maximale Beladung der Säulenoberfläche mit einem Analyten) und ermöglicht eine Anpassung der Probenmenge an den Arbeitsbereich des Detektors [37,38,34].

Nach der Trennung des chemischen Gemisches wird das Säuleneluat in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingeleitet. Dabei muss ein erheblicher Druckunterschied zwischen dem GC (Normaldruck) und dem MS (Hochvakuum) überwunden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kopplung mittels Transferline angewandt. Bei dieser Technik wird das Ende der Kapillarsäule direkt bis in die Ionenquelle des MS eingeführt, so dass das Eluat vollständig in das Massenspektrometer strömt. Das beschriebene Säulenende wird dabei einem starken Vakuum ausgesetzt, was zu einer molekularen Strömung und somit vermehrt zu Wandstößen führt. Mögliche daraus resultierende Adsorptionen können durch eine gleichmäßige Beheizung des Säulenendes unterbunden werden. Die Erwärmung der Säule in diesem Bereich verhindert zugleich eine Kondensation von höher siedenden Substanzen auf der Säule.

2.2.3 Stand der Forschung

Die Pyrolyse-GC/MS wird vor allem in der Polymerchemie zur Aufklärung von strukturellen Eigenschaften eingesetzt, da sie von den Zersetzungsprodukten einer Probe Rückschlüsse auf deren makromolekulare Struktur erlaubt.

Vor der Etablierung der Gaschromatographie als leistungsfähige Trennmethode von Gasgemischen, wurden pyrolytisch erzeugte Gase meist direkt mittels Massenspektrometrie untersucht [40–42]. Arendt et al. untersuchte 1981 beispielsweise die Abhängigkeit des Massenverlustes und der Teerbildung vom Prozessdruck und Atmosphärendruck [40]. Die vorherige Trennung des Gasgemisches durch chromatographische Verfahren revolutionierte die Forschung an komplexen Strukturen wie der Kohle [30]. Grundlegende Fragestellungen zur Chemie und Struktur der Kohlen wurden untersucht und Kohle verarbeitende Prozesse versucht zu verstehen [9,14,32,31]. Fan et al. stellte die Pyrolyse-GC/MS als fundamentale Methode zur Bestimmung der Kohlestruktur und daraus hervorgehenden organischen Verbindungen während der Kohleverarbeitung dar [9]. Blazso et al. verwendete 1985 synthetische Polymere als

Modellverbindungen. Er mischte sie mit den zu untersuchenden Kohlen, um die thermische Zersetzung von Kohlen und Einflüsse auf ihr Verhalten während der Wärmeinwirkung aufzuklären. Er stellte fest, dass Phenole als eine Hauptausgasungskomponente nicht ausschließlich aus heteroaromatischen Struktureinheiten des Kohlemoleküls entstehen, jedoch ihre molekulare Zusammensetzung von der Bindung abhängt, aus der sie hervorgehen [10]. Der stetige Fortschritt der Massenspektrometrie ermöglichte Kong et al. zu beweisen, dass der Großteil der während der Pyrolyse gebildeten Phenole hauptsächlich aus solchen Strukturen entstehen, die Sauerstoff enthalten und stellte dabei die Arylether besonders heraus [8].

Grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung von Kohlen und kohleähnlichen Materialien wurden ausführlich durchgeführt und beschrieben [43,44,12,7,14,29]. Dong et al. zeigte beispielsweise, dass polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) hauptsächlich durch komplexe Reaktionen während der Pyrolyse entstehen. Freie, ohne thermische Behandlung schon in der Probe vorliegende PAKs, werden nur in geringem Maße nachgewiesen [12]. Gleichzeitig wurde die Aufklärung von Reaktionsmechanismen bzw. -verhalten während der Kohlepyrolyse untersucht. Vor allem der Zusammenhang zwischen dem Pyrolysat bzw. einzelner Substanzklassen und dem Kohlerang (Inkohlungsgrad) wurde dabei eingehend erforscht [12,11,9,14,45–47].

Mit dem derzeitigen Umweltbewusstsein steht vor allem die Emission von PAKs und weiteren organischen Substanzen aus Kohlen im Vordergrund [12,11,9,7,45,8]. Dong et al. bewies am Beispiel von chinesischen Kohlen, dass es einen direkten proportionalen Zusammenhang zwischen der Emission von PAKs und dem Kohlerang gibt. Außerdem wurde beschrieben, dass die Menge der insgesamt gebildeten PAKs von der Heizrate während der Pyrolyse abhängt [11]. Laumann et al. erkannte dies bereits 2011 und sah darüber hinaus einen signifikanten Einfluss der Kohleherkunft auf ihr Pyrolyseverhalten [45]. Trompt et al. sah ferner Zusammenhänge zwischen der Menge und der Art der ausgasenden Substanzen aus Kohlen und deren Rang. Hierfür wendete er auch die multivariate Datenanalyse an [43].

Zusammengefasst lässt sich die Pyrolyse-GC/MS als multifunktionelle Analysenmethode für komplexe chemische Strukturen bezeichnen, die in der Kohleanalytik vielfach eingesetzt wird. Bisher ist es jedoch noch nicht gelungen, all diese Erkenntnisse auf technologische oder rheologische Eigenschaften von Koks-kohlen zu

übertragen und ein System zu entwickeln, welches eine schnelle Beurteilung der Kokskohlen bezüglich ihrer Verkokungstauglichkeit erlaubt. Auch eine Identifizierung von Kokskohlen auf Grund von Kohleeigenschaften oder ihrem pyrolytischen Verhalten ist bisher nicht möglich. Die hier diskutierte Literatur gab dennoch Grund zu der Annahme, dass es möglich ist, eine Methode zu entwickeln, mit der Kohlen sicher identifiziert und bezüglich ihrer technischen Eigenschaften charakterisiert werden können.

2.3 Py-GC/MS und Multivariate Datenanalyse (MVA)

2.3.1 *Stand der Forschung*

Auf Grund der hohen Komplexität der Analysenergebnisse und der hohen Datendichte bei der Untersuchung von Kohlen mittels Py-GC/MS, bietet sich zur Auswertung häufig die multivariate Datenanalyse an [13]. Dabei ist neben der Charakterisierung der Kohlen bspw. bezogen auf Unterschiede in ihrem chemischen Charakter, auch das Erkennen von Zusammenhängen zwischen diesen Informationen und rheologischen bzw. technologischen Eigenschaften von enormem Interesse.

Im ersten Schritt müssen die Daten zunächst normiert bzw. standardisiert werden, um Einflüsse wie etwa der Probenmenge oder des Detektorrauschens auszuschließen [48–51]. Die Standardisierung geschieht üblicherweise durch den Bezug der Messwerte (Daten) auf deren Mittelwert und Standardabweichung. Darüber hinaus müssen bei einer zu hohen Anzahl von unterschiedlichen Einflussgrößen, wie chemische oder rheologische Eigenschaften, diese vorab reduziert werden [49]. Nicht alle erfassten Parameter der Kohlen sind für eine multivariate Analyse relevant. Häufig erfolgt zunächst eine manuelle Aussortierung von solchen Eigenschaften, die in keiner oder zu geringer Korrelation zu den chromatographischen Daten stehen. Beispiele hierfür sind chemische Eigenschaften wie der Kohlenstoff- oder Aschegehalt. Aber auch nicht relevante Retentionszeitbereiche des Chromatogramms können von der Auswertung ausgeschlossen werden. Anschließend können die multivariaten Verfahren auf die reduzierten Daten angewandt werden, um Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Daten und Ergebnissen zu erkennen und deren Gewichtung zu bestimmen [52]. Auch eine Einteilung von mehreren unterschiedlichen Proben in Gruppen gleicher Charakteristik kann in diesem Zusammenhang zielführend sein [49]. In der Literatur werden unterschiedliche Ziele verfolgt und somit unterschiedliche Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen angewandt [49,53,54]. Van Graas et al. beschrieben 1980 unter anderem die

Hauptkomponentenanalyse als Methode zur Bestimmung des Kohleranges anhand von Daten aus der Pyrolyse-MS und Pyrolyse-GC/MS. Es ergab sich eine begrenzte Anzahl von Massen (und damit Strukturelementen), welche fast ausschließlich mit dem Kohlerang korrelieren und deren Massenintensität im Spektrum mit steigendem Kohlerang abnimmt. Weiterhin zeigte sich, dass Komponenten speziell aus den Maceralen der Kohleproben charakteristische Massenspektren erzeugen [54,55]. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden Untersuchungen an Steinkohlen mittels Pyrolyse-MS durchgeführt. Schenck et al. zeigte hierbei beispielsweise, dass die Vitrinitreflexion nicht nur mit ausgewählten Massensignalen der Massenspektren, sondern auch mit aus der Diskriminanzanalyse resultierenden Faktoren linear zusammenhängt [56]. Die ausgesuchten Massensignale zeigen darüber hinaus eine Linearität in Verbindung mit dem in der Kohlenstoffstruktur der Kohle gebundenen Kohlenstoff. Meuzelaar et al. bezog sich auf die unterschiedlichen Maceralgruppen innerhalb einer Kohle, wobei es sich bei den untersuchten Proben um Maceral-Extrakte handelte. Er wies darauf hin, dass bei der Curie-Punkt Pyrolyse-MS von solchen Extrakten keine Korrelation zwischen der Gesamtausbeute im Totalionenstrom und dem Kohlerang der Ausgangskohle gibt. Es war jedoch möglich, die verschiedenen Maceralgruppen zu unterscheiden [50].

Untersuchungen an Braunkohlen haben gezeigt, dass es möglich ist mit Hilfe der Diskriminanzanalyse Kohlen nach ihrer Herkunft zu trennen und, dass Informationen über die chemische Zusammensetzung aus den erzeugten Varianzdiagrammen resultieren können [6]. Tromp et al. bestätigte diese Ergebnisse und wies ferner darauf hin, dass bei der direkten Untersuchung von Kohleproben mittels Curie-Punkt Pyrolyse durchaus ein Zusammenhang zwischen der Pyrolysat-Menge und dem Kohlerang zu beobachten ist. Darüber hinaus erkannte er einen Zusammenhang zwischen der strukturellen Zusammensetzung des Pyrolysats und dem Kohlerang [43]. Weitere Studien in diesem Bereich bestätigen diese Ergebnisse und zeigen unterschiedliche Herangehensweisen und Analysenwege auf. So können für die Beurteilung beispielsweise weitere multivariate Verfahren wie die Hauptkomponentenanalyse herangezogen oder synthetische Modellverbindungen zur Auffindung von bestimmten Substanzen in der Kohle bzw. deren Pyrolysat verwendet werden. Auch kohleanalytische Routineparameter wie die Fluidität oder der Elementgehalt, werden als zusätzliche Faktoren erwähnt [44,57].

Neueste Arbeiten zeigen das Bestreben, Kohlen sicher und mit möglichst wenigen Parametern zu klassifizieren. Einerseits, um sie in technologisch zweckmäßige Gruppen

einteilen bzw. sie bewerten zu können und andererseits einen Fingerprint von üblichen Kohlen zu erhalten, um in der Folge unbekannte Kohlen klassifizieren zu können [58,59,51]. Suggate griff den, von ihm 1959 entwickelten, Suggate rank scale (deutsch. Suggate Rang-Skala) Rank(S) auf. Dieser ging aus einer Studie hervor, in der Unterschiede von Kohlen auf Unterschiede der geologischen Entstehung zurückgeführt werden sollten. Er überarbeitete seine Studie komplett und zeigte die Anwendbarkeit dieser korrigierten Kennzahl Rank(Sr) als Reifekennzahl für alle von ihm untersuchten Kohlen. Hierfür verwendete er routineanalytische Parameter wie Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff und deren Verhältnisse zu einander, sowie den Brennwert und die flüchtigen Bestandteile von Kohlen, jeweils auf mineralfreier Basis [58].

Klika et al. zeigten zwei Möglichkeiten der Gruppierung von Kohlen ohne die Anwendung der Py-GC/MS oder ähnlichen Methoden, sondern auf der Grundlage von Kohleeigenschaften wie der Vitritreflexion oder dem Gehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Zum einen durch die hierarchische Clusterung anhand solcher Kohleeigenschaften und zum anderen anhand von vorher durch eine Faktorenanalyse extrahierten, einflussreichen Eigenschaften. In beiden Fällen ergaben sich zwei Cluster, welche sich durch eine Hauptkomponentenanalyse bestätigen ließen. Es wurde jedoch auch darauf hingewiesen, dass eine reine Berücksichtigung von strukturellen Eigenschaften der Kohlen nicht ausreicht, um eine adäquate Clusterung zu erzeugen [51]. Darüber hinaus stellte Rathsack et al. eine Methode zur Identifizierung bzw. Klassifizierung von Braunkohlen nach der GCxGC-TOF-MS vor[59]. Zunächst wurden bekannte Proben als Referenzproben zum Training verwendet und mit ihnen Punktwerte bezogen auf die Kohleklasse erzeugt. Die lineare Diskriminanzanalyse lieferte anschließend die Möglichkeit, unbekannte Kohleproben in die gelernten Klassen einzuordnen. Hierbei werden aus dem Chromatogramm erzeugte Peaklisten verwendet. Die massenspektrometrischen Daten werden nicht berücksichtigt [59].

Vor allem die Untersuchungen von Klika et al. und Rathsack et al. liefern einen Ansatz, um Kohlen anhand von analytischen Daten zu identifizieren bzw. in technologisch sinnvolle Gruppen einzuteilen. In beiden Fällen werden die Daten und Eigenschaften jedoch nur oberflächlich betrachtet. Für die Klassifizierung werden sogar gar keine analytischen Daten, wie sie aus der Py-GC/MS resultieren, mit einbezogen [59,51].

Durch den Einbezug eben solcher analytischer Daten soll es möglich werden, die Einteilung weiter zu verfeinern und eine robuste Methode zur Identifizierung zu

etablieren. Veränderungen der Kokskohlequalitäten, welche nicht mehr durch routineanalytische Verfahren erfasst werden können, sollen durch eine solche feinere Einteilung deutlich werden und einen Eingriff in den technologischen Prozess frühzeitig ermöglichen.

2.3.2 Allgemeine Eigenschaften der MVA

Die Multivariate Datenanalyse ermöglicht die gleichzeitige Untersuchung mehrerer Einflussgrößen. Dabei können Abhängigkeiten und Zusammenhänge zwischen diesen Variablen erkannt werden. Eine klassische univariate (eindimensionale) Analyse lässt solche Beobachtungen nicht zu. Für eine multivariate Betrachtung ist es wichtig zu wissen, ob die zu untersuchenden Variablen metrisch oder nicht-metrisch (kategorial) sind. Dieses Skalenniveau bestimmt die möglichen anwendbaren Verfahren, wobei manche Verfahren beide Skalen kombinieren können [60]. Man unterscheidet im Allgemeinen zwei Verfahrensgruppen:

- (1) Struktur-prüfende Verfahren
- (2) Struktur-entdeckende Verfahren

Zu der Gruppe (1) gehören unter anderem die Diskriminanzanalyse, Neuronale Netze und die Regressionsanalyse. Diese beinhaltet die sogenannte logistische Regression, welche im Rahmen dieser Arbeit angewandt und unter 2.3.3 genauer erläutert wird. In jedem Fall werden die Variablen auf Zusammenhänge und Strukturen innerhalb des zu untersuchenden Datensatzes geprüft und ihre Abhängigkeit voneinander dargestellt.

Die Struktur-entdeckenden Verfahren wie die Cluster- und die Hauptkomponentenanalyse hingegen reduzieren die Variablen oder Beobachtungen auf wenige Parameter oder Gruppen und fassen diese zusammen. Anschließend kann innerhalb der Gruppen nach Zusammenhängen und Abhängigkeiten gesucht werden.

Insgesamt wird bei einer multivariaten Analyse eine deutliche Reduktion der Datendichte erreicht, was zu einem isolierten und damit gezielten Blick auf relevante Eigenschaften und Zusammenhänge der Beobachtungen führt.

2.3.3 Relevante Verfahren

Die im Folgenden beschriebenen, unabhängigen Verfahren sollen im Rahmen dieser Arbeit für die Identifizierung der Kokskohlen anhand ihrer chromatographischen Daten angewandt werden. Im Fall der logistischen Regression werden die erklärenden Variablen

durch die Chromatogramme in Form von Bilddateien gleicher Formatierung dargestellt. Bei den Entscheidungsbäumen werden die ursprünglichen Messdaten verwendet. Die Zielvariable beschreibt die Kohlesorte, zu der die Daten/Bilddateien zugeordnet werden sollen.

Multinominale logistische Regression

Die lineare Regression erlaubt die Untersuchung des Einflusses von unabhängigen, erklärenden (beschreibenden) Variablen auf eine davon abhängige Zielvariable. Bei nur einer unabhängigen Variablen spricht man von der einfachen linearen Regression, welche durch die allgemeine Geradengleichung beschrieben wird. Liegen mehrere erklärende Variable vor, wird die Regression als multipel linear bezeichnet [61]:

$$y = a + b_1 \cdot x_1 + \dots + b_m \cdot x_m \text{ (Gl III)}$$

Sofern die Zielvariable kategorisches (nicht-metrisches) Niveau besitzt, kann die lineare Regression jedoch nicht mehr als Modell herangezogen werden. Hier wird die logistische Regression angewandt. Sie erlaubt die Vorhersage einer Wahrscheinlichkeit, mit der eine Beobachtung x_i (erklärende bzw. unabhängige Variable) einer Klasse Y (Zielvariable bzw. abhängige Variable) zugeordnet werden kann [61,60]:

$$z = b_0 + \sum b_i \cdot x_i \text{ (Gl IV)}$$

Dabei beschreibt b_0 die Regressionskonstante, b_i den Regressionskoeffizienten. Z als Linearkombination der Einflussgrößen x_i erlaubt auf Grund der kategorialen Ausprägung der abhängigen Variablen Y dessen Bestimmung über:

$$Y = \begin{cases} 1, & z > 1 \\ 0, & z \leq 0 \end{cases} \text{ (Gl V)}$$

Die so bestimmte Klasse wird mit einer Wahrscheinlichkeit P angegeben, welche durch die logistische- bzw. Wahrscheinlichkeitsfunktion ausgedrückt wird [60]:

$$P = \frac{e^z}{(1+e^z)} \quad (Gl\ VI)$$

$$P(y = 1) = \frac{1}{(1+e^z)} \quad (Gl\ VII)$$

Entscheidungsbäume

Als Vergleich zum eben genannten Verfahren sollen die Entscheidungsbäume dienen. Genau wie bei der logistischen Regression gibt es erklärende Variablen x_i und Zielvariablen Y . Mit Hilfe des CART-Algorithmus (*classification and regression trees*) werden die Variablen x_i einer Klasse (Zielvariable Y) zugeordnet. Dabei werden sogenannte Klassifikationsbäume von binärem Charakter erstellt. Dies bedeutet, dass jede Entscheidung (engl. *split*) zu nur jeweils zwei Verzweigungen führt. Ziel eines Entscheidungsbaumes ist es, die zu untersuchenden Daten mit einer höchst möglichen Reinheit in Klassen aufzuteilen, d.h. dass im optimalen Fall jeder Endpunkt des Baumes genau eine Klasse darstellt [62].

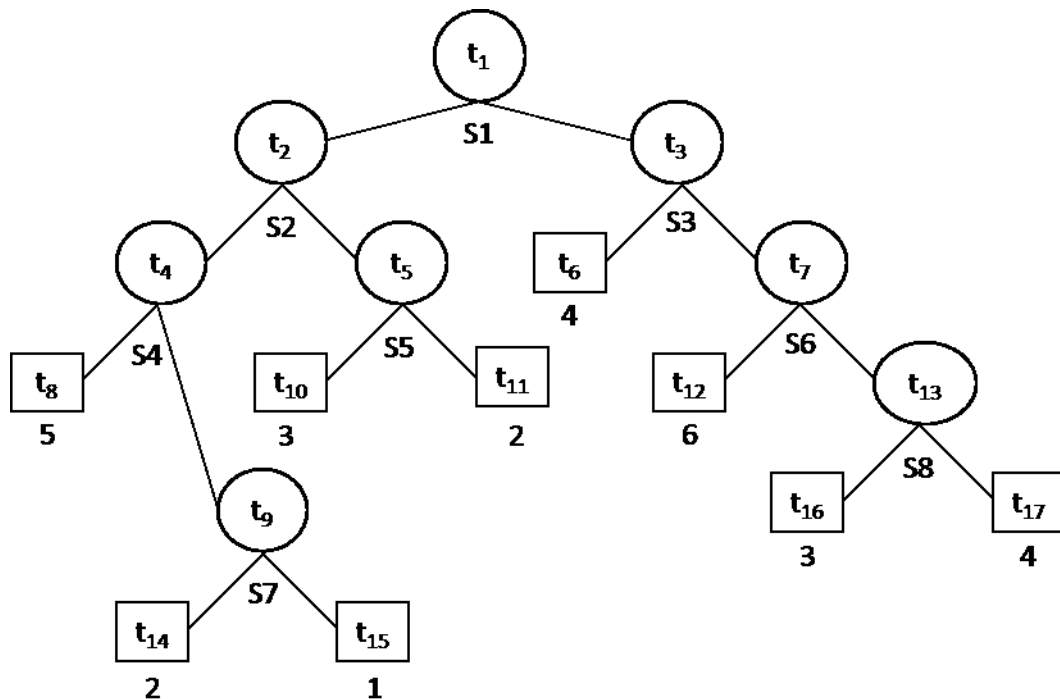


Abbildung 2-4: schematische Darstellung eines allgemeinen Entscheidungsbaumes [62]

Ausgangspunkt ist die sogenannte Wurzel des Baumes (engl. *root*, t_1), in der alle Attribute (Merkmal oder Variablen) vorhanden sind. Es wird nun nach genau dem Split (S_1) gesucht, der die vorhandenen Variablen so trennt, dass die nächst mögliche höchste Reinheit der Attribute erreicht wird. Dabei wird zunächst für jede einzelne Variable der optimale Split gesucht. Ein anschließender Vergleich dieser Splits untereinander liefert die Entscheidung, die zu der nächst möglichen maximalen Reinheit der Daten führt. Es entstehen zwei neue Knotenpunkte (engl. *node*, t_2 und t_3), an denen das gerade beschriebene Vorgehen mit den eben getrennten Attributen wiederholt wird. Führt im Verlauf dieses Verfahrens eine Entscheidung nicht mehr zu einer signifikanten Erhöhung der Reinheit, so wird das Splitten dort abgebrochen. Man spricht in diesem Fall von einem Endpunkt (engl. *terminal node*, z.B. t_6), welcher nun noch einer Klasse zugeordnet werden muss. Durch das Verwenden von einer Trainingsmenge, um einen Entscheidungsbaum zu erzeugen, ist es nun möglich, Daten einer Zielgröße (Klasse 1...i) zuzuordnen und die Güte dieser Zuordnung anzugeben.

Die Anwendung von nur einem Entscheidungsbaum, kann bei zu hoher Komplexität der Daten und damit verbundenen Attribute nicht zielführend genug und unvollkommen sein. In diesem Fall können sogenannte Entscheidungswälder herangezogen werden. Dabei werden zunächst einzelne Bäume erstellt, bei denen jeweils eine andere Kombination der Attribute verwendet wird, z.B. durch das Weglassen einer Variablen. Das anschließende Abstimmen der häufigsten Ausgabeklasse liefert schließlich die Zielgröße.

Euklidische Distanzen zu Bestimmung von systematischen Unterschieden zwischen Datenmengen

Um einen Vergleich zwischen Datenmengen gleicher analytischer Herkunft, aber von unterschiedlichen Proben ziehen zu können, müssen vorher systematisch Unterschiede berechnet werden. Eine Möglichkeit hierfür bietet die sogenannte Euklidische Distanz. Zunächst müssen die Messwerte Standardisiert werden, wofür zuerst der Mittelwert μ und die Standardabweichung σ berechnet werden müssen [63,64].

Tabelle 2-1: Beispiel für eine Datenbasis, dem dazugehörigen Mittelwert und der daraus resultierenden Standardabweichung

	Messwert X_1	Messwert X_2	Messwert X_3
Probe i	$X_{1,i}$	$X_{2,i}$	$X_{3,i}$
Probe j	$X_{1,j}$	$X_{2,j}$	$X_{3,j}$
Probe ...	$X_{1,...}$	$X_{2,...}$	$X_{3,...}$
Probe n	$X_{1,n}$	$X_{2,n}$	$X_{3,n}$
Mittelwert	μ_1	μ_2	μ_3
Standardabweichung	σ_1	σ_2	σ_3

Anschließend erfolgt die Standardisierung der Daten über die sogenannte z-Transformation:

$$Z = \frac{(X - \mu)}{\sigma} \text{ (Gl VIII)}$$

So ergibt sich:

Tabelle 2-2: Beispiel für standardisierte Messdaten

	Standardisierter Wert Z_1	Standardisierter Wert Z_2	Standardisierter Wert Z_3
Probe i	$Z_{1,i}$	$Z_{2,i}$	$Z_{3,i}$
Probe j	$Z_{1,j}$	$Z_{2,j}$	$Z_{3,j}$
Probe ...	$Z_{1,...}$	$Z_{2,...}$	$Z_{3,...}$
Probe n	$Z_{1,n}$	$Z_{2,n}$	$Z_{3,n}$

Nun wird die euklidische Differenz eD berechnet. Hierfür wird jeder Z-Wert jeder Probe in Abzug gebracht [64]:

Tabelle 2-3: Beispielberechnung der euklidischen Differenzen für eine Probe

	Euklidische Differenz eD_1	Euklidische Differenz eD_2	Euklidische Differenz eD_3
Probe i	$eD_{1,i-j}$	$eD_{2,i-j}$	$eD_{3,i-j}$
	$eD_{1,i-...}$	$eD_{2,i-...}$	$eD_{3,i-...}$
	$eD_{1,i-n}$	$eD_{2,i-n}$	$eD_{3,i-n}$

In einem letzten Schritt werden diese Differenzen schließlich quadriert und summiert, so dass sich die euklidische Distanz D ergibt [64,63]:

$$D = \sum_{i=1}^n (eD_i)^2 \quad (Gl IX)$$

Je höher der Wert für die Distanz D ist, desto höher ist der Unterschied einer Probe zum Mittelwert der Daten bezogen auf die gewählten Messwerte. Dies bedeutet, dass der Datenmenge ähnliche Proben kleine, unähnliche Proben große euklidische Distanzen ergeben. Diesem Verfahren liegt eine vorherige Diskriminierung der Messwerte bezogen auf ihre Relevanz hinsichtlich der gestellten Fragestellung zu Grunde.

3. MATERIAL

3.1 Verwendete Geräte

Die folgende Tabelle zeigt alle verwendeten Geräte, sowie deren genaue Bezeichnung und Abkürzung:

Tabelle 3-1: Auflistung der verwendeten Geräte

Gerätebezeichnung	Anwendung	Abkürzung	Hersteller
7890A GC-System	Gaschromatograph	GC	Agilent Technologies (Waldbronn, DE)
5975C inert XL MSD with Triple-Axis Detector	Massenspektrometer	MS	Agilent Technologies (Waldbronn, DE)
Multi-Shot Pyrolyzer EGA/PY-3030D	Pyrolyse	Py	Frontier Laboratories Ltd. (Fukushima, Japan)
Auto-Shot Sampler AS-1020E	Pyrolyse	AS	Frontier Laboratories Ltd. (Fukushima, Japan)
Auto-Shot Gas Reservoir	Pyrolyse	ASGR	Frontier Laboratories Ltd. (Fukushima, Japan)
Selective Sampler SS-1010E	Pyrolyse	SS	Frontier Laboratories Ltd. (Fukushima, Japan)
Carrier Gas Selector CGS-1050Ex	Pyrolyse	CGS	Frontier Laboratories Ltd. (Fukushima, Japan)
JAS CryoTrap	Kryofokussierung	KryoTrap	joint analytical systems GmbH (Moers, DE)
Apollo® 100L	Kryofokussierung	Apollo	Cryotherm (Kirchen, DE)
Agilent J&W HP-5ms GC Column ⁶	Chromatographie-säule	HP-5MS	Agilent Technologies (Waldbronn, DE)

Darüber hinaus wurden die Eco-Cup LF Probencups der Firma *Frontier Laboratories Ltd.* verwendet. Die Siebanalyse wurde nach ISO 1953 mit Edelstahl-Prüfsieben der Firma *Retsch GmbH* (Haan, Deutschland) bzw. *Eckhardt & Sohn GmbH* (Beckum, Deutschland)(DIN 4188 bzw. DIN-ISO 331011) und der Siebmaschine FRITSCH®analysette der Firma *Fritsch GmbH* (Idar-Oberstein, Deutschland) (Typ 03.502, Amplitude ~3-4) durchgeführt [65].

⁶ 30 m; 0,25 mm; 0,25 µm; (5%-Phenyl)-methylpolysiloxan

Folgende Maschenweiten wurden verwendet:

- 0,8 mm liefert das Kornband $> 0,8$ mm
- 0,5 mm liefert das Kornband $> 0,5$ mm
- 0,2 mm liefert das Kornband $> 0,2$ mm
- 0,8 mm liefert das Kornband $> 0,8$ mm
- 0,125 mm liefert das Kornband $> 0,125$ mm
- 0,09 mm liefert das Kornband $> 0,09$ mm
- 0,063 mm liefert das Kornband $> 0,063$ mm und $< 0,063$

Für die infrarotspektroskopischen Untersuchungen des Extraktes aus der Soxleth-Extraktion und der Eluate aus der anschließenden manuellen Säulenchromatographie, wurde das Nicolet 670 ATR-FTIR der Firma *Thermo Scientific Inc.* (Braunschweig, Deutschland) verwendet. Der Probenfilm wurde auf einen KSR-5(Thalliumbromidiodid)-ATR aufgetragen.

3.2 Verwendete Chemikalien

Als Trägergas für die Pyrolyse-GC/MS wurde wie schon erwähnt Helium 4.9 verwendet, welches zum Schutz des Massenspektrometers zusätzlich durch einen Gasfilter (Agilent GasClean Carriergas Filter, *Agilent Technologies*) geleitet wurde. Letzterer entfernt Restmengen von Wasser und Sauerstoff aus dem Gasstrom. Zur Reinigung der Probencups wurden diese vor dem Ausglühen mit Methanol (zur Analyse EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur, *Merck Millipore*, Darmstadt, Deutschland) ausgewaschen.

Für die manuelle Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (0,040-0,063 mm; 230-400 mesh ASTM) der Firma *Merck KGaA*, Porzellantiegel HTC 102/35 IC der Firma *Rosenthal Germany* (Rosenthal, Deutschland) und folgende Lösungsmittel verwendet:

Tabelle 3-2: für die Extraktion und Säulenchromatographie verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Reinheit	Hersteller
n-Heptan	zur Analyse 99%	Merck KGaA (Darmstadt, DE)
Toluol	zur Analyse 99%	Merck KGaA (Darmstadt, DE)
Methanol	zur Analyse 99%	Merck KGaA (Darmstadt, DE)
Chloroform	p.a	Honeywell (Seevetal, DE)

4. METHODENENTWICKLUNG UND –ANWENDUNG

Die Pyrolyse-GC/MS ist kein in der Routineanalytik von Kohlen standardmäßig angewandtes Verfahren. Im folgenden Kapitel werden daher die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden zur Trennung und Analyse vorgestellt und kurz diskutiert. Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse wird unter 5. Ergebnisse und Diskussion vorgenommen.

4.1 Entwicklung einer Methode zur Untersuchung von Kokskohlen mittels Py-GC/MS

Kokskohlen als Naturstoff zeigen kein triviales Verhalten während der Pyrolyse. Wie schon unter 2.2 eingehend beschrieben, hängt das Ausgasungsverhalten von Kohlen im Wesentlichen von drei Größen ab [27,26,28]:

- Partikelgröße
- Temperatur
- Heizrate

Vor der Entwicklung der Methode zur Untersuchung von Kokskohlen, wurde daher zunächst mit Hilfe der Emissionsgasanalyse (EGA) das allgemeine Ausgasungsverhalten in Abhängigkeit eben dieser Faktoren ohne chromatographische Trennung untersucht.

Für die Untersuchung von Kohlen wird in der Literatur ein definiertes Kornband von $< 0,063$ mm empfohlen [41,42]. Aus diesem Grund wurde eine analysenfeine (alle Partikel < 2 mm, laut DIN 51701) Probe einer Kokskohle einer Siebanalyse nach ISO 1953 unterzogen und die so erzeugten Kornbänder mittels Py-GC/MS im EGA-Modus untersucht [66,65].

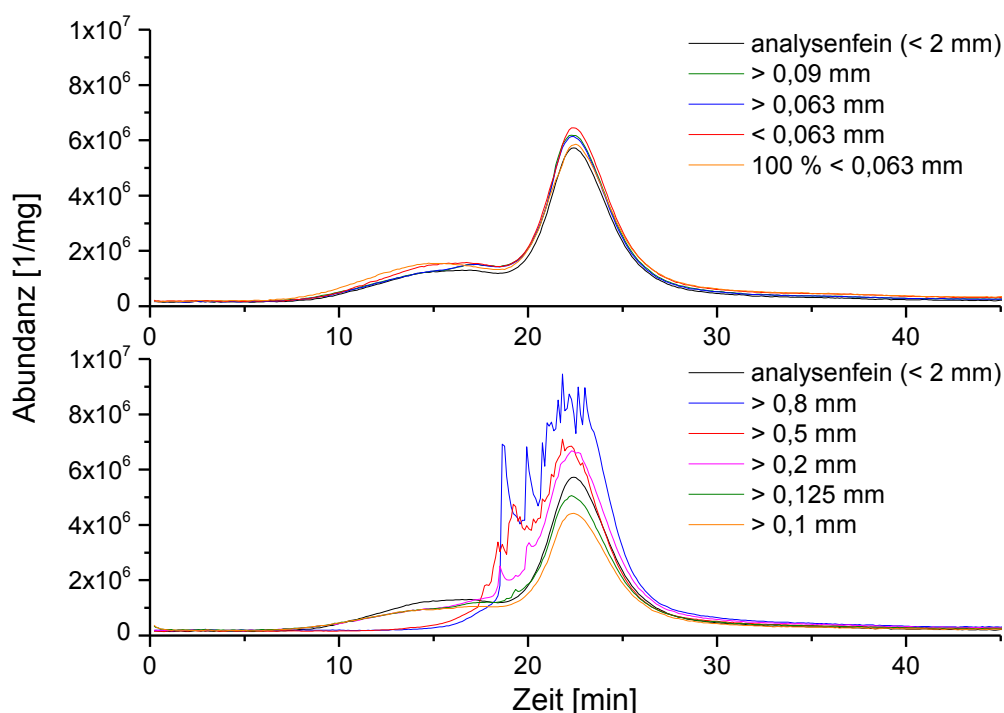


Diagramm 4-1: Vergleich der unterschiedlichen Kornbänder bei 20 K/min

Diagramm 4-1 zeigt deutlich die Verbesserung des Ausgasungsverhaltens bei sinkender Korngröße. Vor allem die Kornbänder $> 0,8$ mm bis $> 0,2$ mm zeigen unverkennbare Unregelmäßigkeiten, welche auf ungleichmäßiges Verhalten während der Pyrolyse schließen lassen [41]. Außerdem fällt das Fehlen des ersten, kleineren Peaks auf, welcher bei kleinen Kornbändern deutlich zu erkennen ist. Das in der Literatur empfohlene Kornband von $< 0,063$ mm zeigt neben der höchsten Ausgasungsintensität ein Ausgasungsprofil mit gleichmäßigem Ausgasungsverhalten und beiden Maxima. Aus diesem Grund kann auch für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Analysenverfahren diese Partikelgrößenfraktion für die Voruntersuchungen und die Methodenentwicklung herangezogen werden.

In der Methode zur Untersuchung von Kokskohlen mittels Pyrolyse-GC/MS soll das Verfahren der Flash-Pyrolyse angewandt werden. Diese soll eine schnelle und vollständige Ausgasung mit einem möglichst geringen Anteil an Sekundär- bzw. Kreuzreaktionen gewährleisten. Hierfür muss zunächst die Pyrolysetemperatur, bei der diese durchgeführt werden soll, bestimmt werden. Auf Grund des Verhaltens von Kokskohlen unter pyrolytischen Bedingungen (vergl. Kapitel 2.2.1), wurden unterschiedliche Heizraten zur Bestimmung der Pyrolysetemperatur heran gezogen. Hierbei wurden die in der thermischen Analyse von Kohlen üblichen und in internen, validierten Verfahren ebenfalls angewandten Heizraten 5, 10 und 20 K/min verwendet.

Der Einfluss auf das Ausgasungsverhalten durch die Zusammensetzung der Kohlen wird hierbei noch nicht berücksichtigt. Dieser wird erst im weiteren Verlauf, beim konkreten Vergleich der Chromatogramme einbezogen.

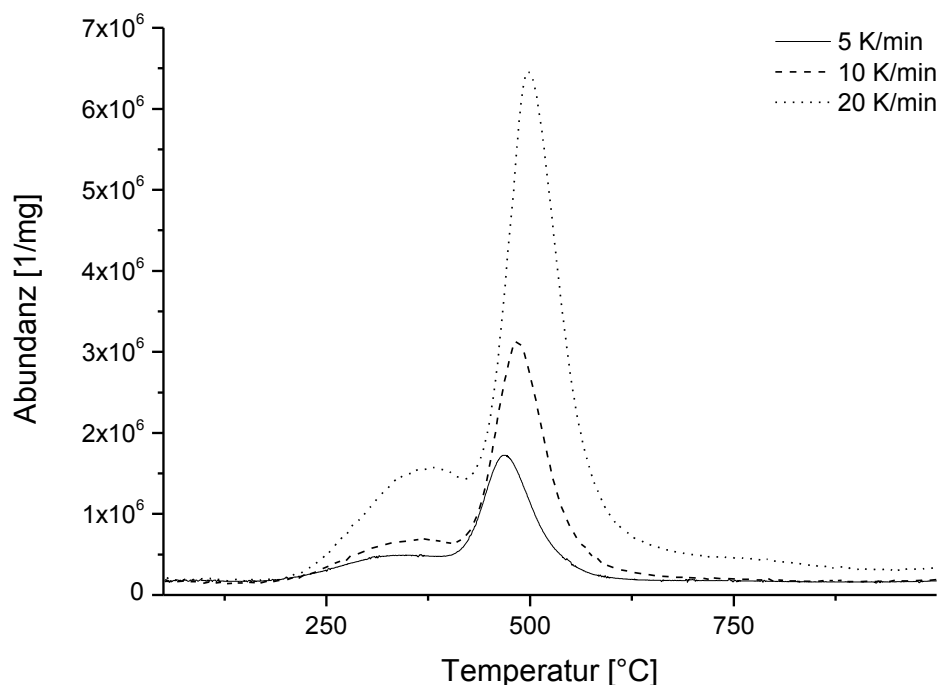


Diagramm 4-2: Vergleich der Ausgasungsprofile einer Koks-kohle in Abhängigkeit von der verwendeten Heizrate

Deutlich sichtbar sind die schon erwähnten 2 Maxima für alle drei Heizraten, wobei bei 20 K/min das Zweite Maximum bei etwa 495 °C liegt. Eine Erhöhung der Pyrolyse-Temperatur, um sicherzustellen, dass alle Reaktionen abgeschlossen sind, ist aus technologischer Sicht nicht sinnvoll, da die prozesstechnischen Vorgänge schon bei ca. 450 °C abgeschlossen sind. Aus diesem Grund wurde die Entwicklung des Identifizierungsmodelles bei 500 °C durchgeführt.

Entgegen den bei der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* üblicherweise verwendeten 5 mg in der thermischen Analyse, wie beispielsweise der Thermogravimetrie von Kohlen, muss die Probenmenge für die Py-GC/MS reduziert werden, um eine Überladung der chromatographischen Trennsäule und übermäßige Verschmutzung zu verhindern. Die optimale Probenmenge mit guter Reproduzierbarkeit, ermittelt durch eine 20fach-Messung (vergl. Diagramm 10-1), wurde mit 0,4 mg bestimmt (vergl. Diagramm 4-3).

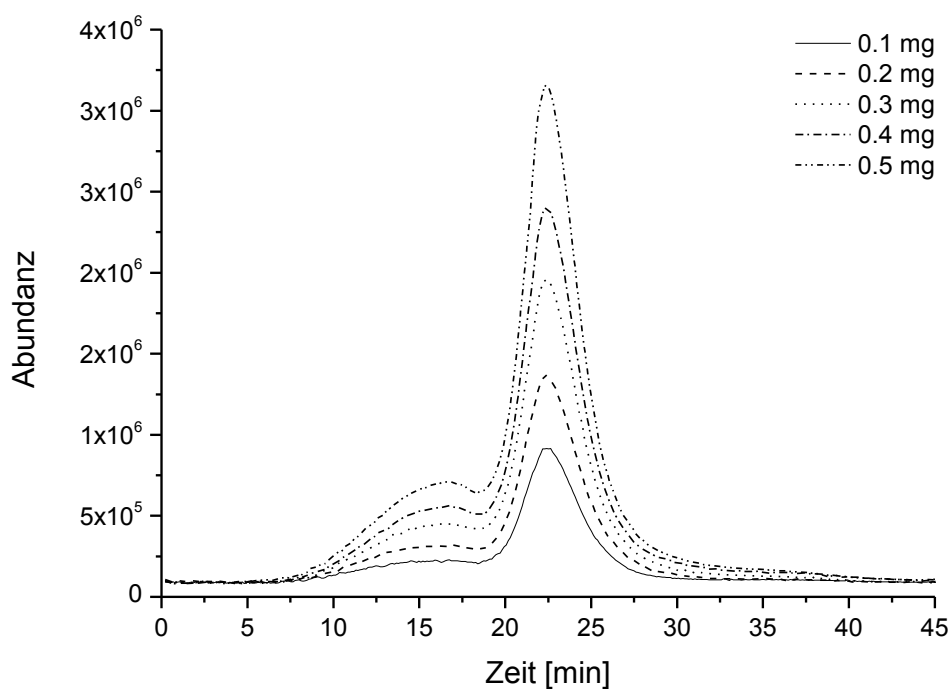


Diagramm 4-3: Unterschiedliche Probenmengen bei 20 K/min

Nach Abschluss der Voruntersuchungen wurde die Chromatographiesäule HP-5MS eingesetzt und sowohl eine Flashpyrolyse-Methode, als auch eine Chromatographie-Methode zur optimalen Trennung des Pyrolysates entwickelt. Dabei wurden auch Einflussfaktoren wie Flussrate, Split und Pyrolysezeit optimiert.

Die Tabelle 3-1 zeigt die Ofen-Temperatur des Gaschromatographen (GC) in Abhängigkeit der Zeit über den kompletten Methodenverlauf.

Tabelle 4-1: GC-Ofen Temperaturprogramm

Heizrate [°C/min]	End-Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
--	50	0
2	75	10
12,5	100	5
12,5	200	10
12,5	300	20

Alle anderen Systemtemperaturen und Einstellungen bleiben wie in Tabelle 4-2 dargestellt konstant.

Tabelle 4-2: technische Einstellungen

Pyrolyse		GC/MS	
Parameter	Einstellung	Parameter	Einstellung
Py-Temp.	500 °C	Inlet-Temp.	300 °C
Py-Zeit	5 min	MSD-Interface-Temp.	320 °C
Interface-Temp.	300 °C	Flussrate (Säule)	1 mL/min
Flussrate	100 mL/min	Carriergas	Helium
Split	1:10	eV, Filament/Quadrupol	70

Über diese Methode zur Untersuchung von Kokskohlen hinaus wurde der Einsatz der CryoTrap (deutsch: Kühlfalle) zur Kryofokussierung untersucht. Hierbei werden die ersten 10 cm der Trennsäule mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und das Pyrolysat auf der Säule ausgefroren. Dies führt zu einer Fokussierung und Verschmälerung des Analytenpfropfes auf der Säule. Nach Ablauf der Pyrolyse-Zeit wird das Säulenstück auf die GC-Ofen Temperatur erwärmt und die chromatographische Trennung beginnt.

Die Verwendung der Kryofokussierung erzeugt zwar eine Verbesserung der Auflösung im vorderen Bereich des Chromatogrammes, im hinteren Bereich jedoch kann keine Verbesserung der Trennleistung festgestellt werden. Es ist dennoch für weiterführende Anwendungen zu beachten, dass die Kryofokussierung eine Minimierung von Retentionszeitverschiebungen und somit eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit zulässt. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Untersuchungen und deren Ergebnisse werden unter 5.2 genauer beschrieben.

4.2 Soxhlet-Extraktion und manuelle Säulenchromatographie

Im Zuge der Methodenentwicklung wurde deutlich, dass die Chromatogramme von Kokskohlen durch ein hohes Maß an Komplexität ausgezeichnet sind. Mishba-UI-Haasan et al. beschreiben die Flüssigextraktion von pakistanischen Steinkohlen zur Vereinfachung der Charakterisierung von Kohlen. Durch die anschließende Untersuchung des Extraktes wurde gezeigt, dass diese deutlich weniger kondensierte Kohlenwasserstoffsysteme enthalten als die Kohlen selbst. Darüber hinaus konnten verschiedene funktionelle Gruppen mittels FTIR nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass die Soxhlet-Extraktion mit einem Gemisch aus Methanol und Benzol, in einem Verhältnis von 1:1, die maximale Ausbeute erzielt [67]. Eine solche Probenvorbereitung könnte zu einer Verringerung der Komplexität der Chromatogramme führen und damit die Identifizierung der Kokskohlen erleichtern.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden 25 g der Kokskohle RFM für 32 Stunden einer Soxhlet-Extraktion unterzogen. Als Extraktionsmittel wurden 150 mL eines 50:50

Gemisches aus Methanol und Toluol verwendet. Der Extrakt wurde im Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit und in 3 mL n-Heptan aufgenommen. Etwa 1 mL dieser Suspension wurde auf eine 16,9 x 1,25 cm Säule aus 30,2 g Kieselgel in ~100 mL n-Heptan gegeben und das Extrakt durch folgende Chromatographiebedingungen auf der Säule getrennt:

Tabelle 4-3: Abfolge der verwendeten Lösungsmittel/Lösungsmittelgemische

Lösungsmittel	Menge [mL]
n-Heptan	10
n-Heptan	5
n-Heptan	10
n-Heptan	10
n-Heptan + 10% Toluol	10
n-Heptan + 50% Toluol	10
n-Heptan + 90% Toluol	10
Toluol	10
Toluol	10
Toluol + 10% Chloroform	10
Toluol + 50% Chloroform	10
Toluol + 90% Chloroform	10
Chloroform	10
Chloroform + 10% Methanol	10
Chloroform + 50% Methanol	10
Chloroform + 90% Methanol	10
Methanol	10
Methanol	20

Die Eluate wurden in bis zur Massenkonstanz geglühten Porzellantieglern gesammelt. Dabei eluierten einzelne auf der Säule sichtbare Banden vollständig und isoliert von der Säule. Dies führte teilweise dazu, dass eine Fraktion aus nur wenigen Millilitern bestand, andere wiederum aus deutlich mehr. Alle Eluate wurden schließlich getrocknet, in gerade so viel Chloroform aufgenommen, dass eine homogene Mischung entstand und ein dünner Probenfilm mittels ATR-FTIR-Spektroskopie analysiert. Die Ergebnisse werden unter 5.1 dargestellt und diskutiert.

4.3 Entwicklung einer Methode zur Identifizierung von Kokskohlen nach der Py-GC/MS

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Untersuchung von Kokskohlen (MeKKDo) wurde schließlich angewandt, um letztere sicher zu identifizieren. Dabei sollte die Analysenzeit insgesamt möglichst kurz gestalten werden, um eine schnelle Identifizierung der Kohlen zu gewährleisten. Zwar wird in der Literatur darauf

hingewiesen, dass die Partikelgrößenfraktion von $< 63 \mu\text{m}$ für pyrolytische Anwendungen zu verwendet ist und auch die Voruntersuchungen haben ergeben, dass dieses Kornband gute Ergebnisse liefert [41,42]. Die Untersuchungen zeigen jedoch auch, dass die als analysenfein bezeichneten Proben ebenfalls ein kontrolliertes Ausgasungsverhalten mit 2 Maxima aufweisen (vergl. Diagramm 4-1). Der Vorteil dieser Proben besteht darin, dass sie direkt nach ihrer Anlieferung verwendet werden können, da keine Siebung erforderlich ist. Die Einsparung von Zeit überwiegt den Zugewinn an Ausgasungsintensität bei der Verwendung der gesiebten Proben. Aus diesem Grund werden im Rahmen der Methode zur Identifizierung von Kokskohlen alle Proben im sogenannten analysenfeinen, nach DIN 51701 aufbereiteten Zustand eingesetzt [66]. Eine Partikelgrößenanalyse in diesem Zusammenhang zeigte für die Häufigkeitsverteilung jeweils ein Maximum bei $\sim 3,4 \mu\text{m}$ und $\sim 32,5 \mu\text{m}$ bei gleichzeitiger maximaler Partikelgröße von $304,6 \mu\text{m}$ (vergl. 10.2).

Nach der Py-GC/MS der Proben, wurden die Chromatogramme zunächst untereinander eingehend verglichen und deutliche Unterschiede in Peaklage, -form und -intensität identifiziert.

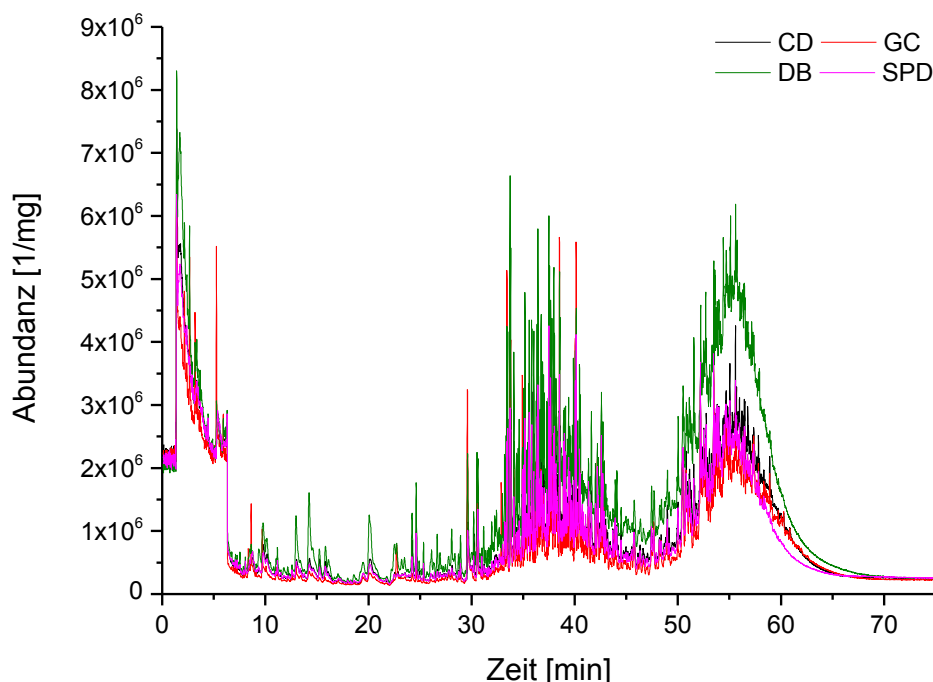


Diagramm 4-4: Beispielchromatogramme von 4 Kokskohlen gemessen mit MeKKDo

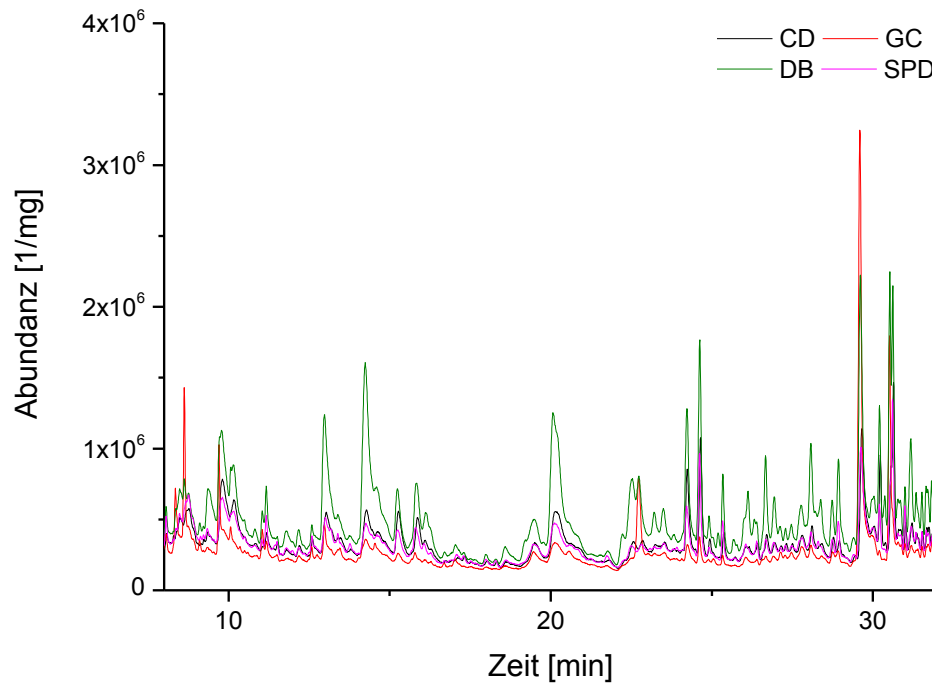


Diagramm 4-5: Detailansicht (8-32 Minuten) der Beispielchromatogramme zur Visualisierung der Unterschiede in den Chromatogrammen

Eine manuelle Auswertung der Massenspektren bezogen auf die jeweils 3-5 dominantesten Massen innerhalb eines Peaks und die anschließende einfache Clusteranalyse mit EXCEL mittels euklidischer Distanzen am Beispiel von 12 Kohlen lieferte erste Unterscheidungsmuster. Eine euklidische Distanz beschreibt hierbei die Ähnlichkeit einer Probe bezogen auf den Mittelwert berechnet über alle Proben. Je größer die Distanz, desto stärker ist der Unterschied zur gesamten Menge (vergl. Kapitel 2.3.3).

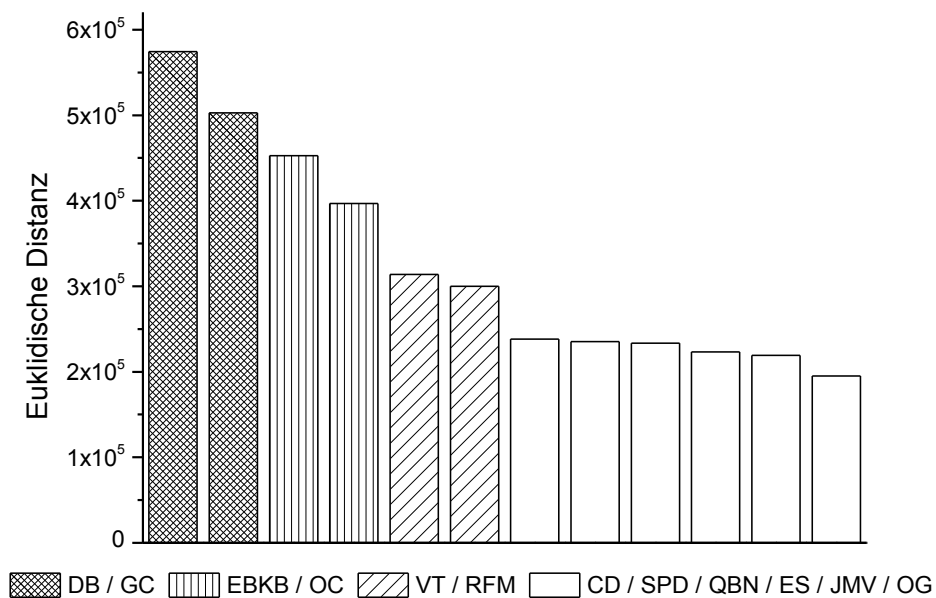


Diagramm 4-6: Euklidische Distanzen über das komplette Chromatogramm

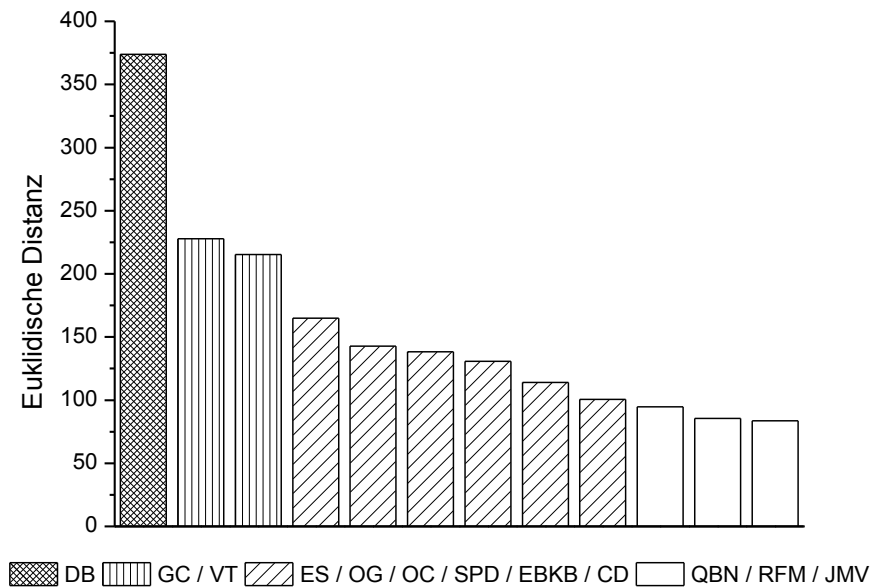


Diagramm 4-7: Euklidische Distanzen für die im Retentionszeitfenster von 10 – 35 min dominanten Massensignale

Diagramm 4-6 und Diagramm 4-7 zeigen deutliche Unterschiede der euklidischen Distanzen verschiedener Kokskohlen. Dabei sind Kohlen, welche sich klar von den anderen unterscheiden kariert markiert (hohe euklidische Distanz). Die unmarkierten Kohlen (niedrige euklidische Distanz) hingegen ähneln sich sehr, bezogen auf den Mittelwert aller Kohlen.

Diese Möglichkeit, Unterschiede zwischen den Kokskohlen zu visualisieren und deutlich zu erkennen, macht das Potential der Py-GC/MS und die Möglichkeit für eine Analyse der Daten erneut anschaulich sichtbar. Da eine genauere Betrachtung und der Einbezug weiterer Dimensionen, wie z.B. Routineparameter, eine manuelle Auswertung unmöglich machen, wurde die multivariate Datenanalyse herangezogen. Darüber hinaus erscheint die Anwendung von höher-mathematischen Verfahren auf Grund der bis hier erzielten Ergebnisse sehr vielversprechend. Verwendet wurde dabei zunächst die unter 2.3.3 beschriebene logistische Regression unter zur Hilfenahme der Software Mathematica 10 der Firma *Wolfram* (Oxfordshire, Großbritannien).

Es wurden jeweils 2 Chromatogramme (C1-C2) aller 13 zu untersuchenden Kokskohlen aufgenommen und in Bilddateien immer gleicher Größe und Auflösung umgewandelt. Zunächst wurden C1 und C2 der Software zugeführt. Das Identifizierungsmodell lernt nun mit Hilfe dieser sogenannten Trainingsmenge, welches Chromatogramm zu welcher Kokskohle gehört.

Die anschließende Prüfung des Modells mit der so genannten Testmenge liefert schließlich die vom Modell über die logistische Regression berechnete Zielgröße (Kokskohle) und die dazu gehörige Wahrscheinlichkeit, mit der diese Aussage zutrifft.

		Vorhergesagte Zielgröße												
		CD	GC	DB	JMV	OG	OC	ES	SPD	VT	QBN	EBKB	RFM	BC4
Bekannte Zielgröße	CD	2												
	GC		2											
	DB			2										
	JMV				2									
	OG					2								
	OC									1	1			
	ES							2						
	SPD								2					
	VT									2				
	QBN										2			
	EBKB											2		
	RFM				2									
	BC4													2

Abbildung 4-1: Vorhersagematrix nach der logistischen Regression mit C1-C2

Bei der Verwendung von nur 2 Chromatogrammen für die Trainings- bzw. Testmenge, ist deren Umfang zu gering, da jeweils nur ein Chromatogramm verwendet wird. Kleinste Schwankungen und Veränderungen führen zu einer Fehlidentifizierung (vergl. Abbildung 4-1), zu zu geringen Wahrscheinlichkeiten oder der Kombination aus beidem. Es wurden aus diesem Grund weitere Chromatogramme einbezogen und unterschiedliche Kombinationen verwendet. Die dadurch erzielte Verbesserung der Vorhersage und der damit verbundenen Wahrscheinlichkeiten wird unter 5.2.1 eingehend dargestellt und diskutiert.

Nach einer kompletten Wartung und Reinigung des Systems wurden jeweils 2 Chromatogramme (CÜ1-CÜ2) aller zu untersuchenden Kohlen aufgenommen und im bestehenden Modell als unbekannte Probe getestet. Hierdurch sollen alle chromatographischen Einflüsse mit einbezogen werden. Dabei wurde deutlich, dass die Komplexität der Kohlen, sowie die Störungsanfälligkeit der Py-GC/MS gegenüber Verschmutzungen eine weitere Optimierung der Trainingsmenge und den Einbezug einer solchen Identifizierungsmethode fordern, welche nicht mehr nur auf einer Bildererkennung

basiert. Angewandt wurde hierfür das Verfahren der unter 2.3.3 beschriebenen Entscheidungsbäume. Unter Verwendung von zunächst denselben Daten wurde das Statistik-Programm R (Version 3.2.0) mit dem CART-Algorithmus (Classification and Regression Trees) eingesetzt. In diesem Zusammenhang werden Trainings- und Testmenge zufällig von der Software ausgewählt. Die Ergebnisse ähneln denen der logistischen Regression und lassen ebenfalls auf die Notwendigkeit einer Optimierung der Daten bezüglich der chromatographischen Schwankungen schließen.

Aus diesem Grund wurde die schon erwähnte Technik der Kryofokussierung angewandt, bei der durch die Kühlung mit flüssigem Stickstoff das Pyrolysat vor der chromatographischen Trennung auf den ersten 10 cm der Trennsäule durch Ausfrieren fokussiert wird. Neben einer möglichen Verbesserung der Trennschärfe einzelner Peaks, sollen so Peakshifts durch Strömungsveränderungen im Pyrolyse- und Aufgabeteil minimiert werden. Eine Modifizierung der Methode MeKKDo ist nur insofern nötig, dass der chromatographischen Trennung eine Kühlphase (-100 °C) von 5 min vorgeschaltet wird. Im Anschluss daran läuft die Methode wie gewohnt ab.

Die Ergebnisse zeigen, bei gleicher Vorgehensweise wie im Modell ohne Kryofokussierung, dass die reine Nutzung von chromatographischen Daten nicht ausreichend und zu fehleranfällig ist. Aus diesem Grund sollten die hinter den chromatographischen Daten liegenden massenspektrometrischen Daten herangezogen werden, um ein sicheres und solides Identifizierungsmodell zu entwickeln. Bei der Betrachtung von Summenmassenspektren in Retentionszeitbereichen sind chromatographische Schwankungen wie Peakshifts nicht von Bedeutung. Hierfür soll ein, in Kooperation mit der Firma *Lablicate UG* unabhängig entwickeltes Verfahren, als Vergleich herangezogen und beurteilt werden.

4.4 Übertragung der Ergebnisse auf technologische und rheologische Eigenschaften von Kokskohlen für die Entwicklung einer Methode zur Klassifizierung nach der Py-GC/MS

Zuletzt sollte im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entstehen, welche, über die Identifizierung der Kokskohlen hinaus, eine technologische Unterscheidung zulässt. Auch die Vorhersage von Eigenschaften sollte dabei berücksichtigt werden. Die eben vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass eine sichere und solide Unterscheidung von Kokskohlen nicht alleine aus chromatographischen Informationen abgeleitet werden sollte. Die Verwendung der massenspektrometrischen Daten erscheint, wie unter 5.2.3 deutlich dargestellt, wesentlich zielführender. Außerdem muss erwähnt werden, dass für

die technologische Betrachtung und Analyse der Kohlen eine Pyrolysetemperatur von 450 °C – im Gegensatz zu den Versuchen zur Identifizierung – gewählt wurde, um möglichst nah am thermoplastischen Bereich der Kohlen zu arbeiten, dem während der Verkokung für die Güte eines Koks relevanten Temperaturbereich.

In einem ersten Schritt wurde nach der Py-GC/MS für 10 Kohlen das sogenannte Summen-Massenspektrum über den kompletten Chromatographieverlauf erzeugt. Die nun gebildete Summe aus allen in diesem Spektrum auftretenden Massenintensitäten, unabhängig von der Molekülmasse, liefert die im Folgenden verwendete „Summe der Massenintensitäten gesamt“ (Σ Gesamt MS). Um eine aus technologischer Sicht sinnvolle Klassifizierung vornehmen zu können, wurden als weitere Trenn-Variablen eben solche Parameter gewählt, die Rückschlüsse auf das rheologische Verhalten der Kokskohlen zulassen. Zuerst wurden die schon erwähnten flüchtigen Bestandteile der Kohlen gemessen in Massenprozent herangezogen.

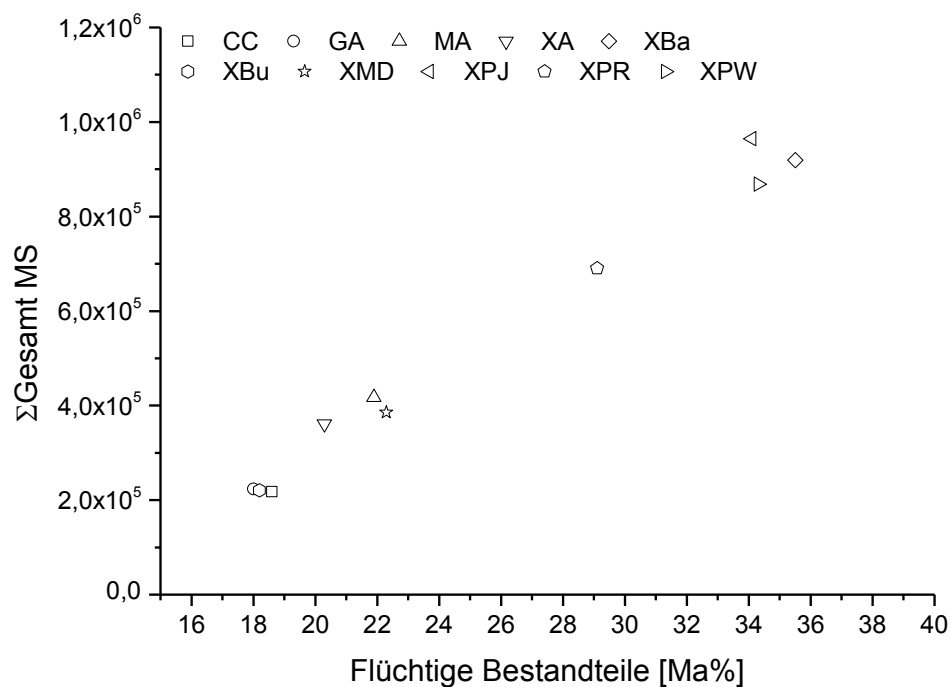


Diagramm 4-8: Auftragung Σ Gesamt MS gegen die flüchtigen Bestandteile

Der lineare Zusammenhang zwischen dem Massenspektrum und den flüchtigen Bestandteilen ist deutlich zu erkennen. Mit Hilfe einer Regression sollte es möglich sein, den Anteil der Flüchtigen Bestandteile aus der „Summe der Massenintensitäten gesamt“ zu berechnen. Um dies zu überprüfen wurden zwei Kohlen aus der Regression entnommen und stattdessen als Testmenge verwendet.

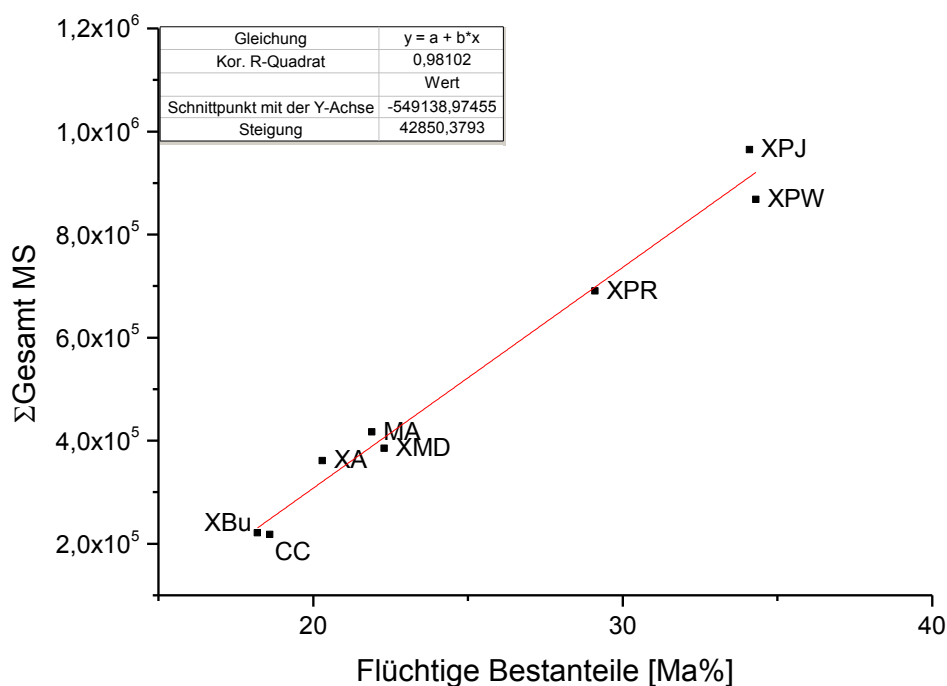


Diagramm 4-9: Beispielregression aus 8 Kohlen

Folgende Vorhersagen ergeben sich aus der in Diagramm 4-9 dargestellten Regression:

Tabelle 4-4: aus der Regression berechnete Vorhersage der flüchtigen Bestandteile

	Vorhersage [Ma%]	Reeller Wert [Ma%]
GA	18	18
XBa	34,3	35,5

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Auswertung der Daten aus der Py-GC/MS potentiell verwendet werden können, um technologische Parameter vorherzusagen. Darüber hinaus zeigt Diagramm 4-8 die Möglichkeit zur Gruppierung von Koks-kohlen auf Grund ihres pyrolytischen Verhaltens in Kombination mit technologischen und rheologischen Parametern.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zusammengefasst dargestellt und diskutiert. Darüber hinaus werden weiterführende Möglichkeiten der Anwendung der entwickelten Methoden aufgezeigt.

5.1 Soxhlet-Extraktion und manuelle Säulenchromatographie

Die Soxhlet-Extraktion mit anschließender manueller Säulenchromatographie sollte zu weniger komplexen Chromatogrammen und damit zu einer vereinfachten Analyse der aus der Py-GC/MS entstandenen Ergebnisse führen. Diagramm 5-1 und Diagramm 5-2 zeigen, dass das Chromatogramm des Soxhlet-Extraktes lediglich im vorderen, polaren Bereich (0-20 Minuten) vereinfacht wurde. Der für unpolare Substanzen in der Kohle bzw. im Extrakt repräsentative Bereich zwischen 20 und 60 Minuten Retentionszeit ist praktisch unverändert komplex.

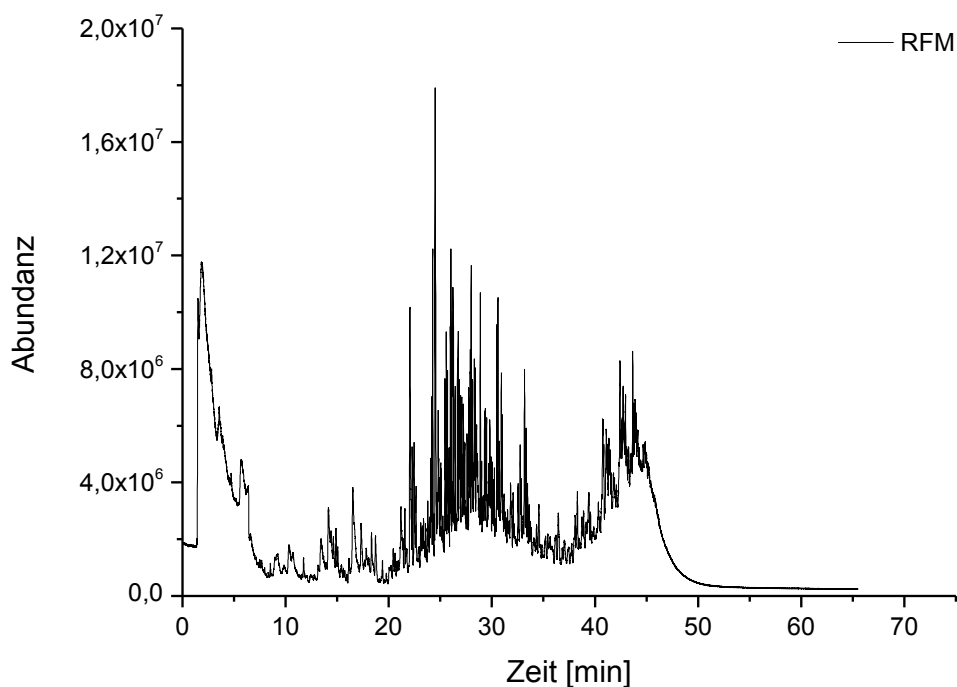


Diagramm 5-1: Chromatogramm der Kokskohle

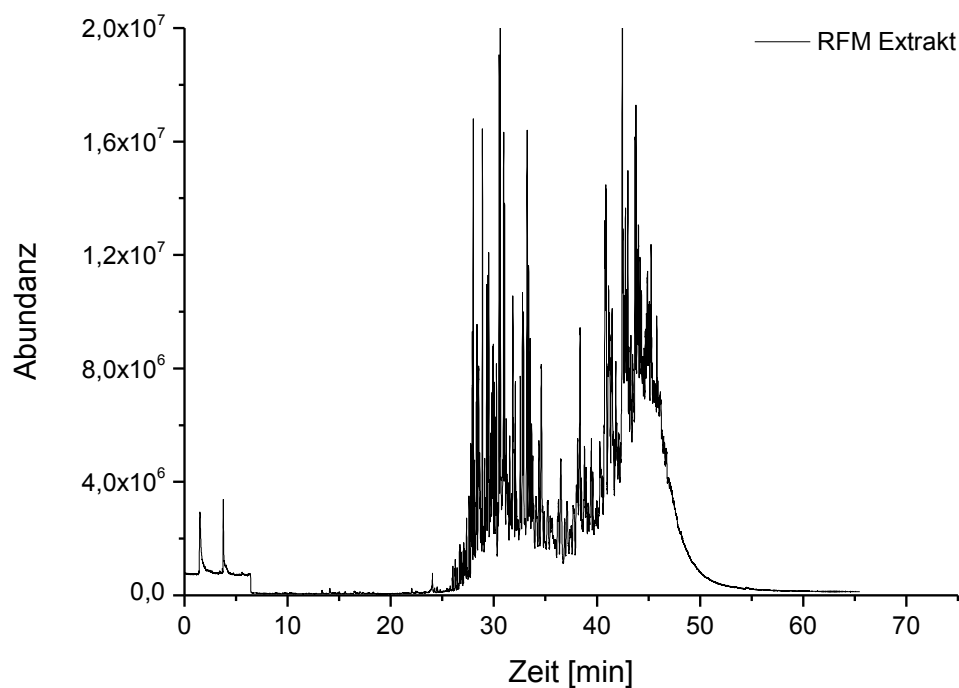


Diagramm 5-2: Chromatogramm des Soxhlet-Extraktes

Die aus diesem Grund durchgeführte manuelle Säulenchromatographie lieferte 19 einzelne Fraktionen (Eluate), welche ATR-FTIR-Spektroskopisch untersucht wurden.

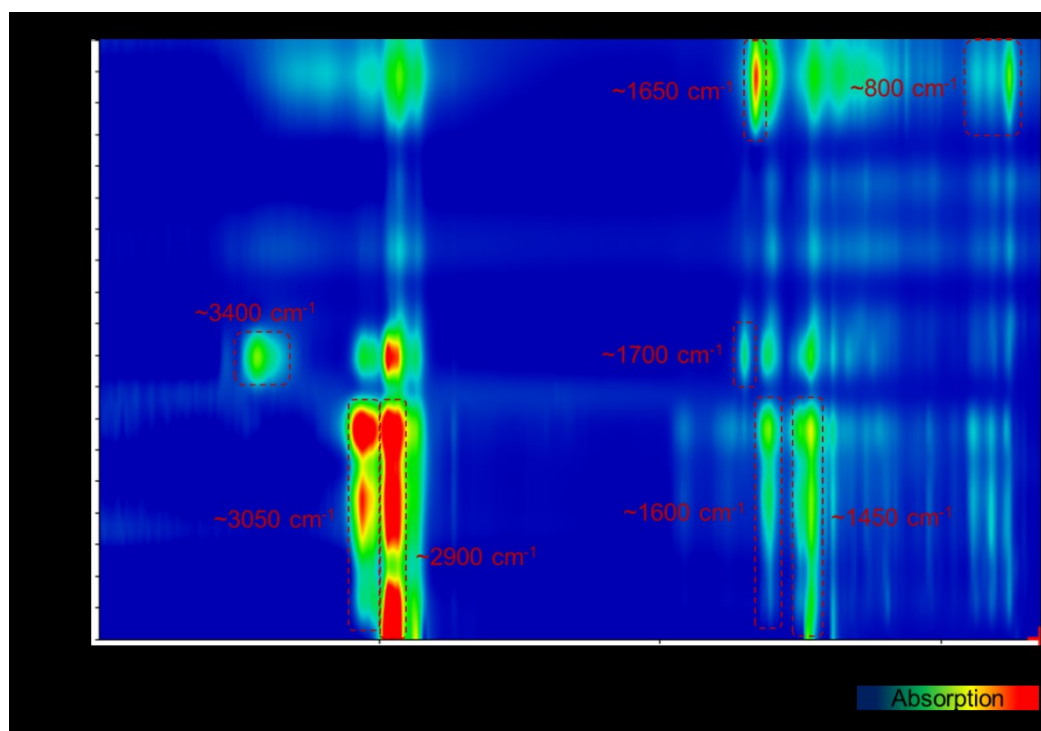


Abbildung 5-1: Absorption der Eluate im ATR-FTIR-Spektroskop im chromatographischen Verlauf

Die erste Fraktion weist typische Schwingungen von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf (~ 2900 und $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$). Im weiteren Verlauf der Säulenchromatographie zeigen die Eluate 2 bis 9 solche Schwingungen, welche für polyzyklische Aromaten mit aliphatischen Seitenketten indikativ sind ($\sim 3050/1600\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2900/1450\text{ cm}^{-1}$). Mit steigender Polarität des verwendeten Lösungsmittels wird der carbonylische Charakter der Fraktionen 9 bis 11 deutlicher ($\sim 3400/1700\text{ cm}^{-1}$). Schließlich lassen sich in den höher-polaren Fraktionen 11 bis 19 Stickstoffverbindungen nachweisen ($\sim 1650/800\text{ cm}^{-1}$).

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die anschließende Py-GC/MS zu vereinfachten Chromatogrammen führen kann. Das Chromatogramm von Eluat Nr. 15 stützt diese Aussage zunächst (vergl. Diagramm 5-3). Der erste der beiden, im Chromatogramm des Extraktes noch deutlich sichtbaren „Hügel“ ist erkennbar reduziert, während der zweite weitaus weniger Peaks aufweist. Auch die genauere Betrachtung des Retentionszeitfensters von 35-45 min verdeutlicht diese Beobachtung (vergl. Diagramm 5-4). Ein möglicher Grund für die „Einfachheit“ dieses Chromatogrammes kann eine insgesamt geringere Konzentration bzw. Summe aller im Eluat enthaltenen Substanzen sein. Die schwache Absorption im IR-Spektrum – im Vergleich zu den anderen Eluaten – stützt diese Aussage.

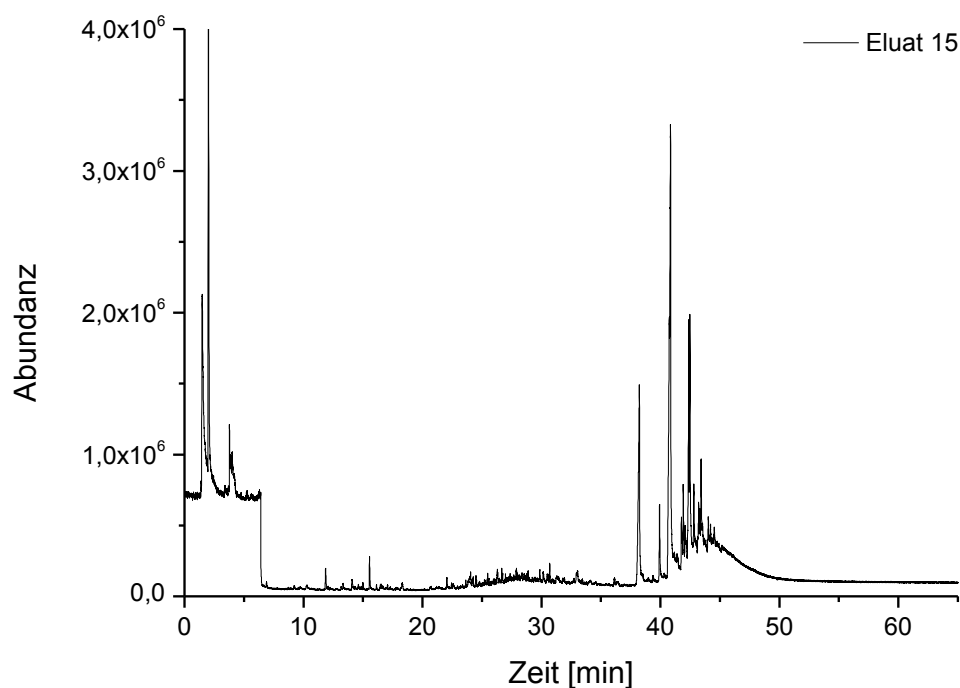


Diagramm 5-3: Chromatogramm von Eluat Nr. 15

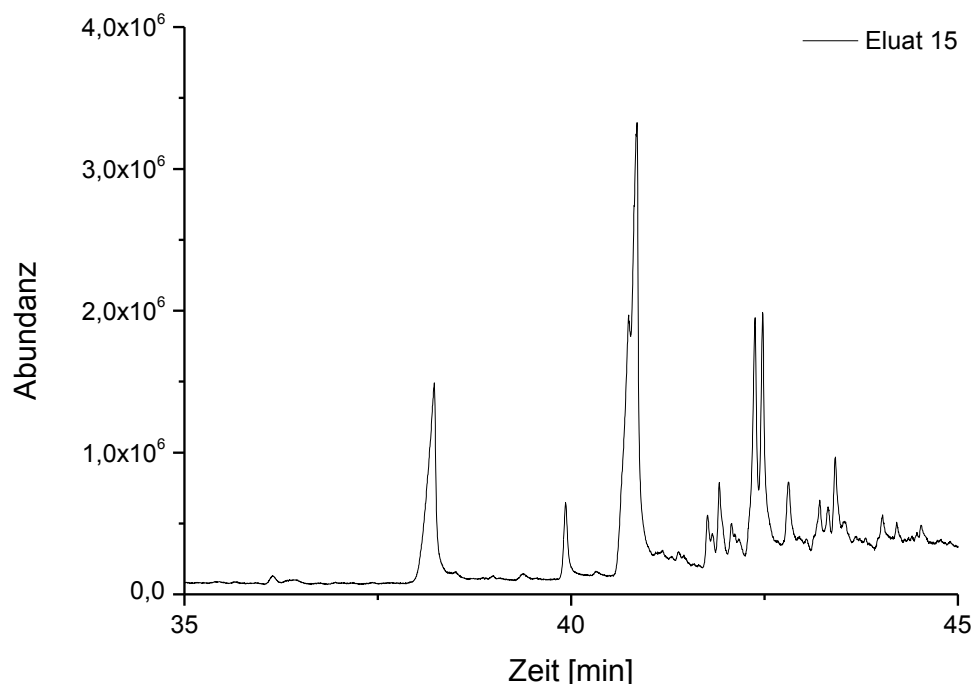


Diagramm 5-4: Retentionszeitfenster 35-45 min von Eluat Nr. 15

Die Auswertung der massenspektrometrischen Informationen hinter dem Chromatogramm ergab dagegen, dass es sich auch bei den einzelnen, basisliniengetretenen Peaks immer noch um Mischpeaks handelt. Allerdings konnten die Substanzklassen, wie beispielsweise die schon erwähnten Carbonyl- und Stickstoffverbindungen, in der Py-GC/MS der Eluate ebenfalls nachgewiesen werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Zielsetzung sind die Fraktionen der manuellen Säulenchromatographie somit nicht zu verwenden. Darüber hinaus ist eine derart aufwendige Probenvorbereitung ebenfalls nicht zielführend. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Untersuchungen in diese Richtung gehend vorgenommen und alle weiteren Entwicklungsarbeiten auf der Grundlage der ursprünglichen Kohleproben durchgeführt.

5.2 Identifizierung von Kokskohlen

Die Berechnungen der Euklidischen Distanzen von 13 ausgewählten Kokskohlen haben einen Ansatzpunkt für die Unterscheidung dieser Kohlen geliefert. Darüber hinaus wurde jedoch auch deutlich, dass die Wahl der Datenbasis für eine Ähnlichkeitsanalyse Einfluss auf die Euklidische Distanz hat. Betrachtet man das gesamte Chromatogramm (Kapitel 4.3 Diagramm 4-6) erhält man einen Überblick über die Ähnlichkeit der untersuchten Kohlen. Werden nur die im Retentionszeitfenster von 10 bis 35 Minuten dominanten Massensignale für die Analyse herangezogen, ergibt sich eine andere, gefilterte

Perspektive (Kapitel 4.3 Diagramm 4-7). Je nach Anforderung können beide Varianten zielführend sein. In jedem Fall führten die Ergebnisse der Ähnlichkeitsanalyse jedoch zu dem Schluss, dass eine Unterscheidung und somit Identifizierung der untersuchten Kokskohlen auf Grund ihrer chromatographischen Daten möglich ist.

5.2.1 Logistische Regression

Wie bereits unter 4.3 dargestellt, wurde die logistische Regression in Kombination mit einer Bilderkennung heran gezogen. Anknüpfend wurden jeweils 5 weitere Chromatogramme aller zu untersuchenden Kohlen aufgenommen, sodass Chromatogramm 1 und 2 (C1-C2) eine Doppel und Chromatogramm 3-7 (C3-C7) eine Fünfachbestimmung (aufgenommen an unterschiedlichen Messtagen) darstellen. Das vorgestellte lernende System wurde nun zunächst mit der 5fach Messung (C3-C7) jeder Kohle trainiert (Trainingsmenge) und anschließend mit der 2fach Messung (C1-C2) als Testmenge überprüft. Diese Vorgehensweise führte zunächst zu folgenden Vorhersagen der Kohlesorten:

Tabelle 5-1: Ergebnisse der ersten Anwendung der logistischen Regression

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%] ^{7,8}
BC4	BC4	100
BC4	BC4	100
CD	CD	99
CD	EBKB	99
DB	DB	100
DB	DB	97
EBKB	EBKB	100
EBKB	EBKB	100
ES	ES	100
ES	ES	100
GC	GC	100
GC	GC/EBKB	87/13
JMV	RFM/JMV	70/24
JMV	JMV/SPD	57/28
OC	BC4	83
OC	SPD	77
OG	OG	77
OG	OG	93

⁷ Im Folgenden W% genannt

⁸ Angegeben werden nur die 1. und ggf. 2. beste Vorhersagen. Die nicht genannten Vorhersagen sind nicht relevant und ergeben die übrigen Prozent.

Tabelle 5-2: Fortsetzung Tabelle 5-1

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
QBN	QBN/SPD	59/26
QBN	VT/SPD	50/43
RFM	RFM/BC4	80/19
RFM	RFM/DB	54/44
SPD	SPD/CD	64/29
SPD	SPD/CD	64/29
SPD	SPD/CD	53/39
VT	VT	98
VT	VT	97

Die Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 zeigen sowohl die Stärken als auch Schwächen des angewandten Systems auf. Zwar sind 54 % aller Vorhersagen richtig, 15 % der Vorhersagen sind jedoch gänzlich falsch. In den übrigen 31 % werden die Kohlesorten nicht eindeutig zugeordnet. Um die Güte (W%) und Richtigkeit der Vorhersage zu verbessern, wurden Trainings- und Testmenge variiert. Dies bedeutet, dass die Trainingsmenge aus der 2fach Messung und 3 Datensätzen aus der 5fach Messung zusammensetzt wurde. Die Testmenge wird von den übrigen 2 Chromatogrammen dargestellt. Die Auswahl der 3 Datensätze ich hierbei willkürlich. Verwendet man beispielsweise die Chromatogramme C3, C4, C7 und C1-C2 als Trainings- und die Messungen C5 und C6 als Testmenge ergeben sich folgende Vorhersagen:

Tabelle 5-3: Ergebnisse der logistischen Regression nach Variation der Trainingsmenge

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
BC4	BC4	98
BC4	BC4	98
CD	CD	97
CD	CD	81
DB	DB	99
DB	DB	97
EBKB	EBKB	99
EBKB	EBKB	99
ES	ES	98
ES	ES	98
GC	GC	98
GC	GC	98
JMV	JMV	95
JMV	JMV	96
OC	OC	92
OC	OC	97
OG	OG	96
OG	OG	96

Tabelle 5-4: Fortsetzung Tabelle 5-3

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
QBN	QBN	85
QBN	QBN	97
RFM	RFM	97
RFM	RFM	95
SPD	SPD	88
SPD	SPD	95
VT	VT	97
VT	VT	97

Die Variation der Trainings- und Testmenge führte zu einer Richtigkeit aller Vorhersagen. Dabei liegt bei 88 % der Tests die berechnete Wahrscheinlichkeit bei über 95 W%. Lediglich 4 % aller Kohlen werden mit einer Wahrscheinlichkeit von unter 85 W% vorhergesagt.

Um gerätespezifische Schwankungen zu erfassen, wurden weitere zwei Chromatogramme CÜ1 und CÜ2 aufgenommen, nach dem das Gerät einer Wartung/Reinigung unterzogen wurde. Eine intensive Nutzung der Py-GC/MS für die Analyse von Kohlen führt zu Ablagerungen beispielsweise im Pyrolyse-Reaktionsrohr oder dem GC-Inlet durch kondensierte, höherflüchtige Bestandteile der Kohlen. Sie können ggf. Strömungsverhältnisse in engeren Bereichen des Systems verursachen. Diese Überprüfungsmessungen (Ü-Messung) wurden dem System als unbekannte Proben zugeführt.

Tabelle 5-5: Ergebnisse der Überprüfungsmessungen

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
BC4	CD	99
BC4	MM	92
CD	CD	100
CD	CD	100
DB	CD/OG	46/36
DB	OG/CD	49/27
EBKB	EBKB	100
EBKB	EBKB	100
ES	CD/GC	80/20
ES	ES	99
GC	GC	100
GC	GC	100
JMV	JMV/OG	65/33
JMV	JMV/OG	75/24
OC	OC	100
OC	CD	100

Tabelle 5-6: Fortsetzung Tabelle 5-5

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
OG	BP/ON/RFM	29/28/21
OG	OG/CD	70/30
QBN	QBN	99
QBN	OG/QBN	71/24
RFM	JMV	95
RFM	CD	100
SPD	MM	88
SPD	CD	98
VT	VT/CD	52/46
VT	CD	100

Die berechneten Wahrscheinlichkeiten, mit der die Kohlen richtig zugeordnet werden, sind zwar mit über 95 W% zufriedenstellend, jedoch werden im Rahmen der Überprüfungsmessungen lediglich 35 % der Kohlen korrekt vorhergesagt. Hinzu kommen 46 % falsche und 19 % nicht eindeutige Zuordnungen. Diese Ergebnisse zeigen die Schwachstellen der Identifizierung von Kokskohlen durch das Prinzip der Bildererkennung. Schon geringe Schwankungen im Chromatogramm, verursacht beispielsweise durch die Veränderung von Strömungsverhältnissen in der Pyrolyse als Folge einer Reinigung des Pyrolyse-Reaktionsraumes, führen zu fehlerhaften Wiedererkennungen von Kokskohlen.

5.2.2 Entscheidungsbäume

Auf Grund der zu geringen Validität der logistischen Regression in Folge von chromatographischen Schwankungen, wurden die Entscheidungsbäume (siehe Kapitel 2.3.3) als Alternativverfahren herangezogen. Dabei wurden dieselben Daten, mit derselben Kombination als Trainings- und Testmenge verwendet, wie sie auch schon für die logistische Regression eingesetzt wurden. Sie wurden jedoch nicht in Bilddateien umgewandelt.

Tabelle 5-7: Ergebnisse aus den Entscheidungsbäumen

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
BC4	BC4/OG	31/22
BC4	BC4/OG	68/14
CD	CD/DB	77/5
CD	OG/SPD	36/21
DB	DB/CD	80/7
DB	DB/VT	75/12
EBKB	EBKB/OG	85/7
EBKB	EBKB/BC4	59/17

Tabelle 5-8: Fortsetzung Tabelle 5-7

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
ES	ES/CD	64/8
ES	ES/RFM	75/5
GC	GC/CD	79/10
GC	GC/CD	79/6
JMV	JMV/RFM	65/10
JMV	JMV/RFM	63/12
OC	OC/JMV	49/13
OC	OC/QBN	69/10
OG	OG/BC4	63/18
OG	OG/BC4	69/21
QBN	QBN/CD	73/7
QBN	QBN/CD	76/7
RFM	RFM/JMV	59/17
RFM	RFM/QBN	38/14
SPD	ES/RFM	75/5
SPD	SPD/OG	63/8
VT	VT/DB	74/8
VT	VT/DB	74/8

Das Verfahren der Entscheidungsbäume liefert mit der variierten Trainings- und Testmenge zwei falsche Vorhersagen (8 %). Die übrigen Zuordnungen (92 %) sind korrekt und diese Kohlen werden mit einer Wahrscheinlichkeit von ≤ 85 W% vorhergesagt. Im Vergleich zu der logistischen Regression sind diese Ergebnisse etwas schlechter zu bewerten. Jedoch werden im Rahmen der Entscheidungsbäume/-wälder bei der Anwendung des *CART*-Algorithmus mehr Einflussvariablen berücksichtigt und diese in unterschiedlichsten Kombinationen variiert. Dies führt zu einer größeren Variabilität der möglichen Ergebnisse und somit zu geringeren berechneten Wahrscheinlichkeiten. Analog zur logistischen Regression wurden die Überprüfungsmessungen auch hier verwendet:

Tabelle 5-9: Ergebnisse der Überprüfungsmessung

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
BC4	EBKB/MM/BC7	30/25/14
BC4	MM/EBKB/BC7	32/21/13
CD	EBKB/GC/MM	48/23/15
CD	EBKB/GC/MM	48/24/15
DB	EBKZ/BP/ON	42/19/14
DB	EBKZ/BP/ON	44/17/13
EBKB	BP/EBKZ/LV	30/20/18
EBKB	BP/EBKZ/LV	35/20/13

Tabelle 5-10: Fortsetzung Tabelle 5-9

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
ES	BP/ON/EBKZ	21/19/14
ES	BC7/MM/BC4	31/20/12
GC	ON/BP/LV	24/20/18
GC	ON/BP/LV	29/19/17
JMV	LV/MM/BP	24/15/13
JMV	LV/BP/EBKZ	29/13/13
OC	MM/BC7/LV	20/19/17
OC	EBKB/MM/BC7	40/30/7
OG	EBKZ/BP/ON	30/29/19
OG	EBKZ/BP/ON	32/27/25
QBN	LV/EBKZ/BP	29/14/12
QBN	LV/EBKZ/BP	31/14/13
RFM	EBKB/GC/MM	48/17/15
RFM	EBKB/GC/MM	50/20/15
SPD	LV/BP/MM	29/19/12
SPD	LV/BP/MM	29/18/13
VT	LV/BC7/BP	31/16/14
VT	MM/BC7/LV	34/23/15

Die Überprüfungsmessungen ergaben keine korrekte Vorhersage, wobei gleichzeitig die berechneten Wahrscheinlichkeiten unter 50 W% lagen. Auch das Verfahren der Entscheidungsbäume liefert somit nach der Darstellung des Routinebetriebes keine robuste Methode zur Identifizierung von Kokskohlen. Trotz der direkten Verwendung der chromatographischen Daten anstelle der vorherigen Umwandlung in Bilddateien, konnte keine Verbesserung der Validität erreicht werden.

Um die schon mehrfach erwähnten chromatographischen Schwankungen wie beispielsweise Peakshifts zu minimieren, wurde das Verfahren der Kryofokussierung in die bestehende analytische Methode eingebaut und alle Messungen für alle Kohlen in gleichem Maße wiederholt.

Abschließend werden nur noch die Ergebnisse der Überprüfungsmessungen dargestellt:

Tabelle 5-11: Ergebnisse der Überprüfungsmessungen unter Verwendung der CryoTrap

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
EBKA	EBKA/DB/Chi	65/26/3
EBKA	EBKA/DB/Chi	78/17/2
BCB vWe	BCB/DB/EBKZ	21/20/10
BCB vWe	BCB/JMV/BC47	18/16/14
BCB	BCB/BC47/JMV	24/20/14
BCB	BCB/BC47/JMV	21/19/16
BC4	BC4/LV/MM	16/14/14
BC4	BC4/BC7/MM	19/18/7
BC7	BC7/OG/CD	55/16/7
BC7	BC7/OG/CD	55/13/6
BP	BP/BCB/Chi	28/12/12
BP	BP/JMV/RFM	32/20/9
Chi	Chi/ON/BP	25/18/13
Chi	Chi vWe/BP/Chi	16/11/11
Chi vWe	Chi/DB/ON	22/17/15
Chi vWe	ON/VT/BP	17/12/11
CD	CD/BC7/LV	38/12/11
CD	CD/BC7/OG	26/20/13
GC	CD/EBKB/OG	68/15/7
GC	CD/EBKB/OG	65/17/7
DB	DB/EBKZ/BCB	42/16/8
DB	DB/EBKZ/BCB	47/9/8
JMV	JMV/BCB/DB	36/13/8
JMV	DB/ON/BCB	27/15/10
OG	BC7/OG/LV	21/19/12
OG	BC7/OG/CD	29/16/12
OC	QBN/ON/OC	20/15/11
OC	ON/DB/Chi	33/19/13
ES	ES/LV/CD	20/14/11
ES	ES/LV/CD	22/13/10
SPD	SPD/EBKB/BC7	33/18/16
SPD	SPD/BC7/OG	37/19/13
VT	VT/DB/EBKZ	22/15/13
VT	DB/VT/Chi	21/19/13
QBN	QBN/CD/Win	39/13/8
QBN	QBN/CD/JMV	36/15/7
EBKB	EBKB/GC/SPD	52/22/12
EBKB	EBKB/GC/BC7	55/17/10
LV	LV/CD/RFM	31/14/10
LV	LV/CD/MM	30/10/10
MM	MM/BC7/SPD	25/17/15
MM	MM/BC7/CD	39/14/9

Tabelle 5-12: Fortsetzung Tabelle 5-11

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Wahrscheinlichkeit [%]
ON	ON/DB/OC	42/10/8
ON	DB/Chi/EBKA	25/18/18
RFM	JMV/RFM/CD	26/12/10
RFM	JMV/RFM/CD	22/19/12
Win	JMV/BP/QBN	16/15/15
Win	CD/JMV/LV	14/14/13
Win vWe	LV/JMV/CD	25/9/8
Win vWe	JMV/BP/QBN	13/9/9
EBKZ	EBKZ/QBN/BCB	48/9/6
EBKZ	EBKZ/DB/ON	55/8/6

Die Tabelle 5-11 und Tabelle 5-12 zeigen zunächst eine Verbesserung der Vorhersagen. So werden nun 62 % der Kohlen korrekt, 13 % nicht eindeutig und 25 % falsch vorhergesagt. Die berechneten Wahrscheinlichkeiten sind jedoch sehr gering. So werden insgesamt 92 % aller Vorhersagen mit einer Wahrscheinlichkeit von ≤ 55 W% angegeben. Lediglich 2 % aller Kohlen werden mit 70-80 W% vorhergesagt. Auch die Kryofokussierung führt somit nicht zu einem robusten Verfahren zur Identifizierung.

Beide intern entwickelten Verfahren zur Identifizierung von Kokskohlen nach der Pyrolyse-Gaschromatographie Massenspektrometrie zeigen die Möglichkeit zum Aufbau einer Kohlendatenbank und ihrer Verwendung als Identifizierungstool in der Routineanalytik auf. Jedoch stellen beide Systeme keine stabile Lösung dar, da sie zu stark gerätespezifischen und chromatographischen Schwankungen unterliegen. Aus diesem Grund müssen weitergehende Untersuchungen ausgeführt werden.

5.2.3 Entwicklung eines Identifizierungsmodells auf der Grundlage von massenspektrometrischen Daten

In Kooperation mit der Firma *Lablicate UG* wurden erste Untersuchungen zur Entwicklung eines stabilen Identifikationsmodells durchgeführt. Hierbei werden nicht mehr nur die chromatographischen Daten verwendet, sondern auch die dahinter liegenden massenspektrometrischen Daten. Diese Werte unterliegen in ihrer Summe keinem zeitlichen Einfluss und somit keiner chromatographischen Schwankung.

Zunächst wurde eine Hintergrundkorrektur durchgeführt, bei welcher solche Massen-Spuren entfernt wurden, die beispielsweise dem sogenannten Säulenbluten oder der, immer in geringem Maße im System vorhandenen, Luft zugeschrieben werden können. Außerdem wurde auf Grund der geringen Spezifität im hinteren

Retentionszeitbereich nur die Summe über alle Massensignale von 1,5-45,9 min gebildet. Anschließend wurde für jede Kohlesorte ein aus 4 Messungen gemitteltes Massenspektrum erzeugt und in der Datenbank als Referenz hinterlegt. Der Abgleich erfolgte mit den Überprüfungsmessungen, wie sie auch für die intern untersuchten Methoden verwendet wurden. Für die Berechnung der Güte der Vorhersage wurde die schon in der Methodenentwicklung erwähnte euklidische Distanz herangezogen.

Tabelle 5-13: Ergebnisse der Vorhersage der Überprüfungsmessungen auf der Grundlage von massenspektrometrischen Daten im Retentionszeitfenster 1,5-45,9 min

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Mittlere MQ^{9,10} [%]
<i>BC47</i>	BCB/BC47/DB	99,17/99,06/96,44
<i>BC47</i>	BCB/BC47/DB	99,08/98,87/96,34
<i>BCB</i>	BCB/BC47/DB	99,40/99,19/96,48
<i>BCB</i>	BCB/BC47/Win vWe	99,28/99,12/96,49
<i>Chi</i>	Chi/Chi vWe/VT	99,51/99,06/98,23
<i>Chi</i>	Chi/Chi vWe/VT	99,43/98,83/98,46
<i>Chi vWe</i>	Chi vWe/Chi/VT	99,36/99,10/98,04
<i>Chi vWe</i>	Chi vWe/Chi/VT	99,11/99,08/98,28
<i>CD</i>	CD/BC4/SPD	99,27/97,50/69,91
<i>CD</i>	CD/BC4/SPD	99,20/97,43/96,92
<i>GC</i>	GC/ES/RFM	99,11/88,71/87,65
<i>GC</i>	GC/ES/RFM	99,23/88,56/87,49
<i>JMV</i>	JMV/RFM/Win vWe	98,63/97,93/95,31
<i>JMV</i>	JMV/RFM/Win vWe	98,90/98,07/95,43
<i>OG</i>	OG/BC4/CD	98,37/96,75/96,57
<i>OG</i>	OG/BC4/CD	98,96/96,90/96,59
<i>OC</i>	OC/QBN/VT	98,88/96,23/94,23
<i>OC</i>	OC/QBN/VT	98,79/95,88/93,84
<i>ES</i>	ES/JMV/RFM	98,38/94,99/94,70
<i>ES</i>	ES/JMV/RFM	98,78/94,98/94,79
<i>QBN</i>	QBN/VT/Win	99,08/97,15/96,56
<i>QBN</i>	QBN/VT/Win	99,03/96,96/96,26
<i>EBKB</i>	EBKB/CD/BC4	97,97/96,59/95,97
<i>EBKB</i>	EBKB/CD/BC4	97,89/96,26/95,79
<i>RFM</i>	RFM/JMV/BC4	98,61/98,14/96,42
<i>RFM</i>	RFM/JMV/BC4	98,21/98,18/96,65
<i>DB</i>	DB/BCB/BC47	99,15/96,52/96,46
<i>DB</i>	DB/BCB/BC47	99,13/96,43/96,39
<i>Win</i>	Win vWe/Win/CD	99,23/99,19/96,71
<i>Win</i>	Win/Win vWe/CD	99,19/98,79/96,53
<i>Win vWe</i>	Win/Win vWe/CD	99,34/99,19/96,71
<i>Win vWe</i>	Win/Win vWe/CD	99,35/99,38/99,64

⁹ Matching Quality (deutsch. Übereinstimmungsqualität), Vergleichbar mit Wahrscheinlichkeit W%

¹⁰ Im Folgenden MQ% genannt

Tabelle 5-14: Fortsetzung Tabelle 5-13

Eigentliche Kohlesorte	Berechnete Kohlesorte	Mittlere MQ [%]
VT	VT/Chi/QBN	98,29/97,42/97,37
VT	VT/Chi/QBN	98,31/97,46/97,29
SPD	BC4/SPD/CD	98,28/98,21/97,27
SPD	SPD/BC4/OG	98,68/98,40/97,28
BC4	BC4/CD/SPD	98,55/97,41/97,38
BC4	BC4/SPD/CD	98,65/97,80/97,46

Die in der Tabelle 5-13 und Tabelle 5-14 dargestellten Ergebnisse zeigen 84 % richtig und 16 % nicht eindeutig vorhergesagte Kohlesorten. Keine Kohlesorte wird falsch zugeordnet und alle Vorhersagen liegen über 95 MQ%. Bei den nicht eindeutig zugeordneten Kohlen ist in allen Fällen die zweitbeste Vorhersage die korrekte und auch hier liegen die Wahrscheinlichkeiten bei über 95 MQ%. Im Vergleich zu den schon vorgestellten Ergebnissen auf der Grundlage der reinen Chromatogramme der Kokskohlen, stellt dieses Verfahren eine valide und von chromatographischen Schwankungen nicht beeinflusste Methode zur Identifizierung von Kohlen dar. Darüber hinaus können 5 der 6 Fehlvorhersagen als faktisch korrekt eingestuft werden, da es sich bei den Kohlen BCB/BC47 und Win/Win vWe jeweils um die gleiche Kohle handelt. Lediglich der Probeneingang unterschied sich. Diese Gleichheit wurde vom Modell erkannt und unterstreicht dadurch dessen Güte. Eine entsprechende Optimierung dieses Verfahrens soll zu einer vollkommenen Richtigkeit der Vorhersagen führen.

.Es konnte somit ein schnelles und sicheres Verfahren zur Überprüfung von Kohlelieferungen entwickelt werden. Dabei bedarf es keiner aufwendigen Probenvorbereitung. Darüber hinaus können die hier erzielten Ergebnisse für weiterführende Fragestellungen, wie der Klassifizierung von Kokskohlen, genutzt werden.

5.3 Klassifizierung von Kokskohlen

Die erfolgreiche Verwendung der massenspektrometrischen Daten für die Identifizierung der untersuchten Kokskohlen führt zu der Annahme, dass deren gezielte Auswertung auch zu einer Klassifizierung und damit Gruppierung der Kokskohlen führen kann. Diese Betrachtung soll im Folgenden dargestellt und diskutiert werden.

Zunächst wurden für 10 frisch gelieferte Kokskohlen alle im chromatographischen Verlauf aufgenommenen Massensignale summiert (Σ Gesamt MS) und gegen den routineanalytisch, nach DIN51720 bestimmten, Anteil an flüchtigen Bestandteilen (FB) in Massenprozent aufgetragen [68].

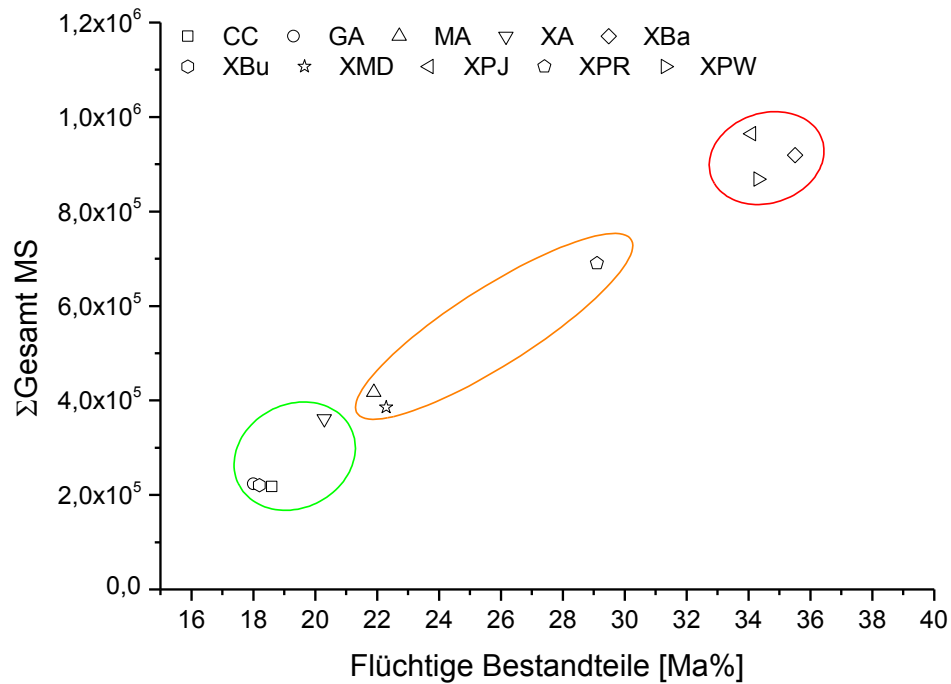


Diagramm 5-5: Auftragung der Summe alle Massensignale gegen die Flüchtigen Bestandteile

//rot=high volatile matter (deutsch: hoher Anteil an flüchtigen Bestandteilen; HV), orange=middle volatile matter (deutsch: mittelhoher Anteil an flüchtigen Bestandteilen; MV) und grün= low volatile matter (deutsch: niedriger Anteil an flüchtigen Bestandteilen; LV); Definiert durch ASTM D388 – 05 [69]//

Diagramm 5-5 liefert einen ersten Überblick über allgemeine Zusammenhänge zwischen dem Ausgasungsverhalten der Koks kohlen und den Flüchtigen Bestandteilen (FB). Dabei wird die technologische Einteilung der FB in HV, MV und LV widerspiegelt. Darüber hinaus fällt die Linearität der Daten auf, welche aus dem Zusammenhang zwischen den Flüchtigen Bestandteilen und der Menge des bei der Pyrolyse entstehenden Gases resultiert.

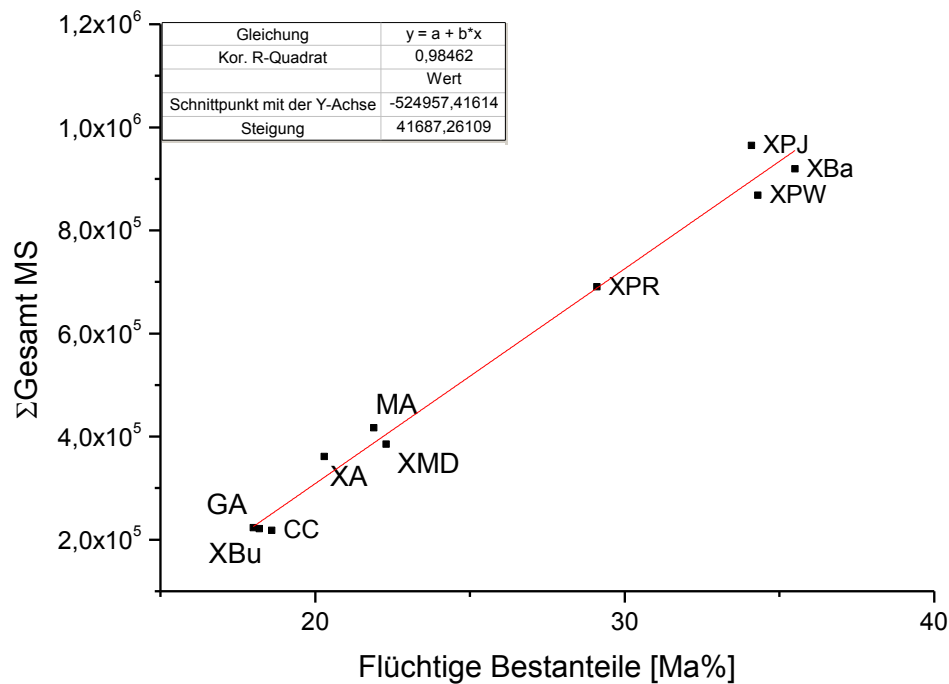


Diagramm 5-6: lineare Regression der Summe aller Massensignale gegen die Flüchtigen Bestandteile

Kohlen als Naturstoff sind chemisch sehr komplex und Schwankungen in technologischen Parametern und analytischen Ergebnissen nicht ungewöhnlich. Ein Korrelationskoeffizient R^2 von 0,9863 ist in diesem Zusammenhang, auch unter der Berücksichtigung, dass zwei unterschiedliche Messverfahren verglichen werden, sehr gut. Dies gibt Grund zu der Annahme, dass es möglich ist, aus der Regressionsgerade die Flüchtigen Bestandteile vorherzusagen, wenn die Summe aller Massensignale bekannt ist:

$$y = 41687 \cdot x - 524957 \text{ (Gl X)}$$

Mit $y = \Sigma \text{Gesamt MS}$ und $x = \text{Flüchtige Bestandteile [Ma\%]}$ ergibt sich durch Umformung:

$$\text{Flüchtige Bestandteile [Ma\%]} = \frac{\Sigma \text{Gesamt MS} + 524957}{41687} \text{ (Gl XI)}$$

Um zu überprüfen, ob eine Vorhersage möglich ist, wurden wie schon unter 4.4 erwähnt 2 der 10 untersuchten Kohlen nicht in die Regression mit einbezogen und anschließend deren Flüchtige Bestandteile anhand ihrer $\Sigma \text{Gesamt MS}$ berechnet. Eine Kohle gehört dabei zu der Gruppe HV, die andere zu den LV Kohlen.

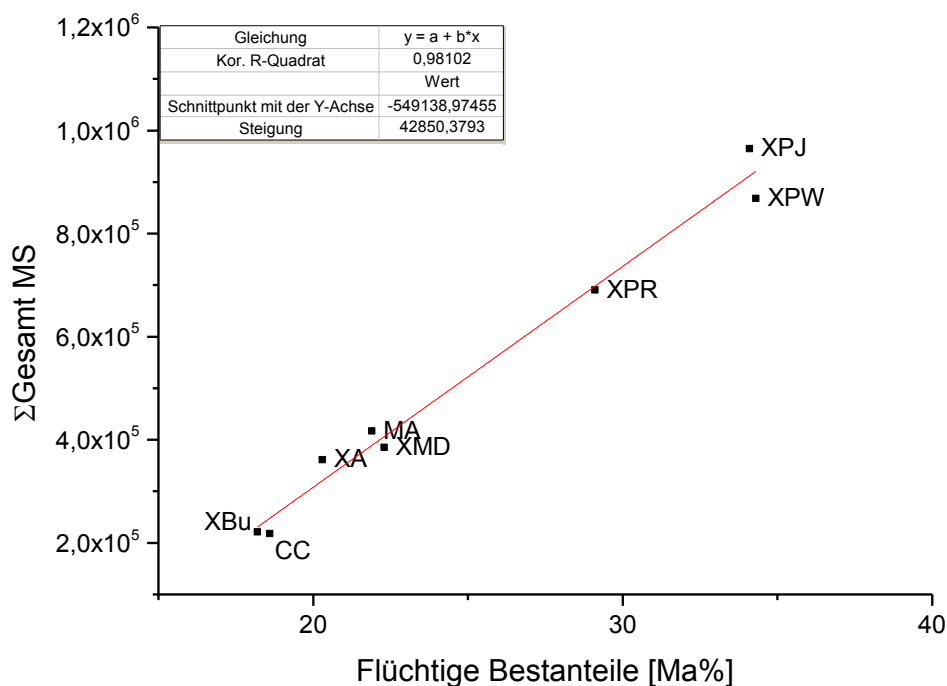


Diagramm 5-7: Beispielregression mit 8 Kohlen

Aus der Regression ergibt sich:

$$\text{Flüchtige Bestandteile}_{wf} [\text{Ma}\%] = \frac{\Sigma \text{Gesamt MS} + 54913}{42850} \quad (\text{Gl XII})$$

Für die Vorhersage der Flüchtigen Bestandteile folgt:

Tabelle 5-15: Beispiel für die Vorhersage zweier Kokskohlen (KK)

	Vorher- sage [Ma%]	Mittelwert [Ma%]	Messwert Routine [Ma%]	abs. Abweichung [Ma%]	Standard- abweichung [Ma%]	Rel. Standard- abweichung [%]
GA1	18,2					
GA2	17,8	18,02	18	-0,02	0,2	1,2
XBa1	34,8					
XBa2	33,7	34,3	35,5	1,2	0,5	1,5

In der Routineanalytik ist nach DIN 51720 für Steinkohlen mit einem Anteil an Flüchtigen Bestandteilen von mehr als 10 Ma% eine Abweichung von 0,5 Ma% absolut oder 4 % des Mittelwertes erlaubt, abhängig davon, welcher Wert größer ist [68]. Um eine erste Bewertungsgrundlage zu schaffen, werden diese Grenzen auf die in der Tabelle 5-15 dargestellten Ergebnisse übertragen. Die relative Standardabweichung vom Mittelwert ist für beide Kohlen größer als die absolute Abweichung und liegt mit 1,2 bzw. 1,5 % unter der in der DIN angegebenen Grenze von 4 %. Auf Grund dieser Ergebnisse

wurden drei Kokskohlen, welche sich zum Zeitpunkt der Messung in der Verwendung der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* befanden, mittels Py-GC/MS gemessen und auch hier die Flüchtigen Bestandteile vorhergesagt:

Tabelle 5-16: Vorhersage dreier aktueller Kokskohlen

	Vorher- sage [Ma%]	Mittelwert [Ma%]	Messwert Routine [Ma%]	abs. Abweichung [Ma%]	Standard- abweichung [Ma%]	Rel. Standard- abweichung [%]
<i>Chi1</i>	26,5	25,6	24,4	1,2	0,9	3,5
<i>Chi2</i>	24,7					
<i>KMB1</i>	24,6	24,0	21,1	2,9	0,6	2,7
<i>KMB2</i>	23,3					
<i>MM1</i>	21,7	21,8	18,8	3,0	0,1	0,5
<i>MM2</i>	21,9					

Die Probe Chi hat eine höhere relative Standardabweichung als absolute Abweichung und liegt mit 3,5 % unter der in der DIN vorgegebenen Grenze. Für die KMB liegen beide Werte nah beieinander. Die absolute Abweichung liegt mit 2,9 Ma% über, die relative Standardabweichung mit 2,7 % unter der Grenze. Die dritte Probe MM wurde mit einer absoluten Abweichung von 3 Ma% vorhergesagt und weicht damit stark von dem Messwert der Routineanalytik ab. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei diesen Messungen um eine Doppelbestimmung handelt und die berechneten Abweichungen nur näherungsweise zu betrachten sind. Dennoch verdeutlichen diese Ergebnisse, dass eine Aussage über die Flüchtigen Bestandteile aus den Daten der Py-GC/MS möglich ist und insgesamt der Trend des Routineparameters FB widerspiegelt wird. Jedoch müssen für eine zuverlässige und statistisch abgesicherte Vorhersage methodenspezifische Zielwerte bestimmt werden. Eine Validierung bietet die Möglichkeit zur Bestimmung eben dieser Grenzwerte. Bei der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* werden Methoden nach der Arbeitsanweisung „Validierung und Verifizierung von Analysen- und Prüfverfahren“ durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben der Nachweis- und Bestimmungsgrenze auch die Reproduzierbarkeit, Richtigkeit und Stabilität bestimmt.

Dabei wurde die Kokskohle Chi als Referenzmaterial eingesetzt:

Tabelle 5-17: Ergebnisse der internen Validierung

Parameter	Ergebnis	Einheit
Nachweisgrenze	1,03	Ma%
Bestimmungsgrenze	3,07	Ma%
Reproduzierbarkeit $V_{K(R)}$	2,49	%
Standardabweichung s_R	0,65	Ma%
Vergleichsgrenze R_{95}	1,83	Ma%
Richtigkeit ($bias(MWKK)$)	7,59	%
Stabilität (2-5 Tage)	0,40	%

Für die Bewertung der drei aus ihren Σ Gesamt MS vorhergesagten Kokskohlen, werden die aus der Bestimmung der Vergleichbarkeit resultierenden Grenzen (fettgedruckt) heran gezogen. Hierfür wurde die Kohleprobe 10 Mal an drei verschiedenen Tagen durch zwei Mitarbeiter gemessen (Vergleichsbedingungen). Die Reproduzierbarkeit $V_{K(R)}$ stellt die maximale relative Standardabweichung vom Mittelwert dar, die Vergleichsgrenze R_{95} bezieht sich auf das 2,8fache der absoluten Standardabweichung. Die Richtigkeit $bias(MWKK)$ beschreibt die Übereinstimmung eines Messwertes einer Probe mit ihrem Sollwert. Die jeweilige Berechnung erfolgt durch:

$$V_{K(R)} = \frac{s_R}{x} \cdot 100\% \text{ (Gl XIII)}$$

$$R_{95} = 1,96 \cdot \sqrt{2 \cdot s_R} = 2,8 \cdot s_R \text{ (Gl XIV)}$$

$$bias(MWKK) = \frac{x}{x_R} \cdot 100\% - 100\% \text{ (Gl XV)}$$

Wobei x den Mittelwert der Probe unter Vergleichsbedingungen und x_R den Sollwert der Probe darstellen.

Mit 0,5 % für MM liegt diese Kohleprobe unterhalb der Grenze für die geforderte Reproduzierbarkeit. Die absoluten Standardabweichungen liegen für alle drei Kohleproben unterhalb des berechneten Grenzwertes von 1,83 Ma%. Es konnte somit ein Verfahren etabliert werden, welches die valide Vorhersage der Flüchtigen Bestandteile von Kokskohlen aus ihrer Σ Gesamt MS nach der Py-GC/MS zulässt.

Zwar liegen die Vorhersagen innerhalb der bestimmten Grenzen, betrachtet man jedoch die in der DIN vorgegebene Grenze von 0,5 Ma% für die absolute Abweichung wird deutlich, dass eine weitere Optimierung des Verfahrens notwendig wird.

Über die Flüchtigen Bestandteile hinaus gibt es weitere relevante Routineparameter, wie den Schwefelgehalt, die Dilatation oder Fluidität, die im Folgenden betrachtet werden sollen. Die Σ Gesamt MS aufgetragen gegen den, aus technologischer Sicht möglichst geringen Schwefelgehalt, bilden keinen linearen Zusammenhang ab (siehe Diagramm 5-8). Jedoch ist es möglich die Kohlen nach ihrem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zu Gruppieren. Die Unterteilung dieser Bestandteile wird wie oben hierbei nach ASTM D388 – 05 vorgenommen durch [69]:

- *high volatile matter* > 31 Ma% Flüchtige Bestandteile
- *middle volatile matter* > 22 Ma% ≤ 31 Ma% Flüchtige Bestandteile
- *low volatile matter* > 14 Ma% ≤ 22 Ma% Flüchtige Bestandteile

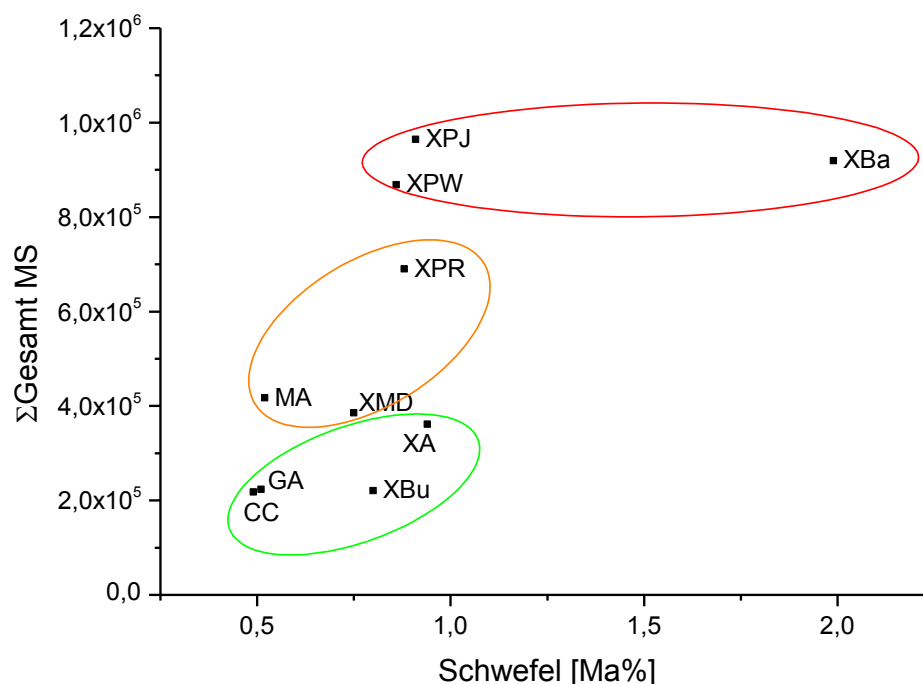


Diagramm 5-8: Unterteilung der untersuchten Kohlen anhand pyrolytischer Daten in Kombination mit dem Schwefelgehalt

Eine Ähnliche Gruppierung kann vorgenommen werden, wenn die für den Verkokungsprozess wichtige technologische Größe Dilatation gegen die Σ Gesamt MS aufgetragen wird (vergl. Diagramm 5-9). In beiden Fällen wird jedoch deutlich, dass es Kohlen gibt, die sehr nah an den technologischen Einteilungsgrenzen für die Flüchtigen Bestandteile liegen und eine klare Abgrenzung erschweren.

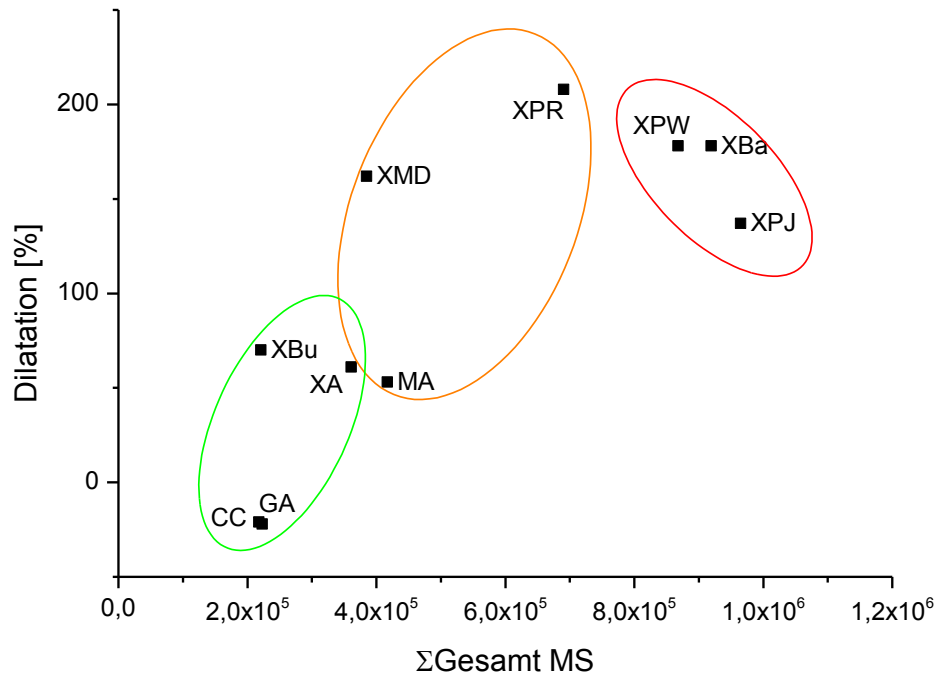


Diagramm 5-9: Unterteilung der untersuchten Kohlen anhand pyrolytischer Daten in Kombination mit der Dilatation

Auch die Fluidität ist ein für den plastischen Bereich der Kokskohlen und damit auch für den Verkokungsprozess wichtiger Parameter, der eine ähnliche Abgrenzung, wie sie in Diagramm 5-8 und Diagramm 5-9 dargestellt wird, zulässt. Es wird allerdings auch die starke exponentielle Abhängigkeit der Fluidität von der Σ Gesamt MS deutlich. Mit steigender Fluidität nimmt auch die Ausgasungsintensität der Kokskohlen zu.

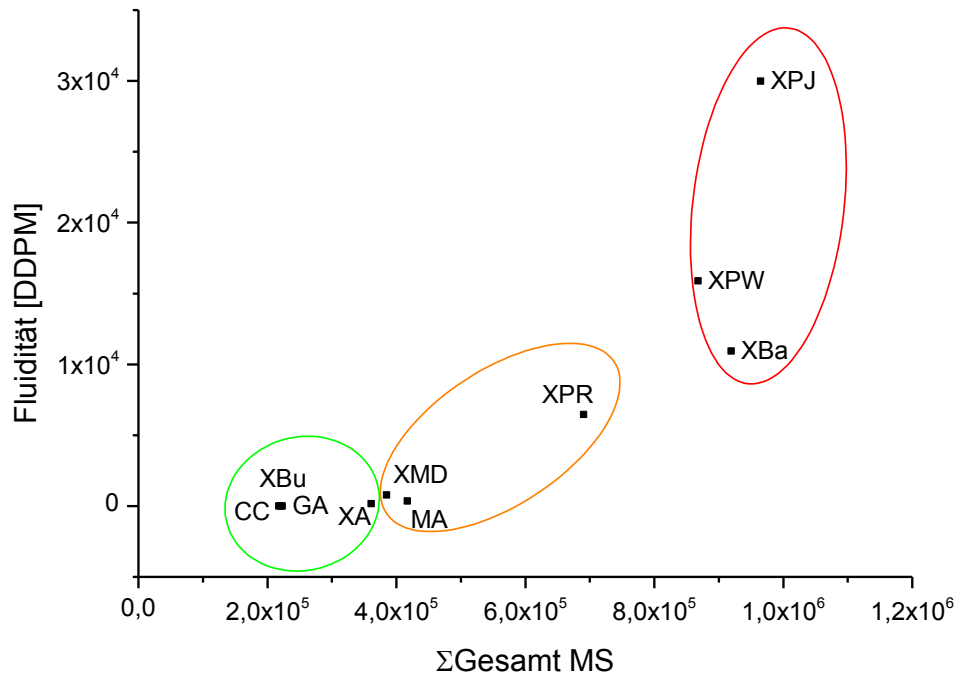


Diagramm 5-10: Abhängigkeit zwischen der Fluidität und der Σ Gesamt MS

In allen Fällen war die Klassifizierung der Kohlen jedoch nur möglich, da der Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen bekannt war.

Um nun eine schärfere und deutlichere Abgrenzung der Kohlen zu erreichen, wurden verschiedene Parameter ins Verhältnis zu einander gesetzt und gegen einen dritten Faktor aufgetragen. Dabei wurde deutlich, dass beispielsweise die in Diagramm 5-11 gezeigte Kombination aus Fluidität, Schwefelgehalt und Σ Gesamt MS zu einer leichten Verbesserung der Abgrenzung zwischen LV- und MV-Kohlen führt.

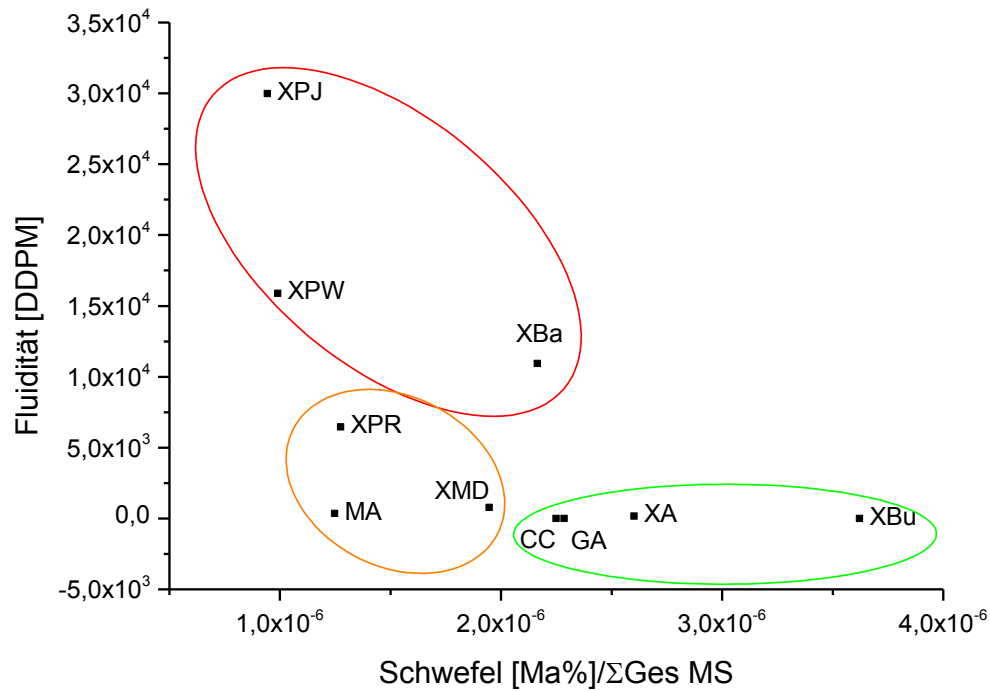


Diagramm 5-11: Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem Schwefelgehalt, der Σ Gesamt MS und der Fluidität

Wählt man statt der Fluidität die Dilatation als dritte Einflussgröße, können nur noch die leicht flüchtigen Kokskohlen abgegrenzt werden. Es wird jedoch möglich, die Kohlen nach ihrer Herkunft (blaue, gestrichelte Linie) zu differenzieren:

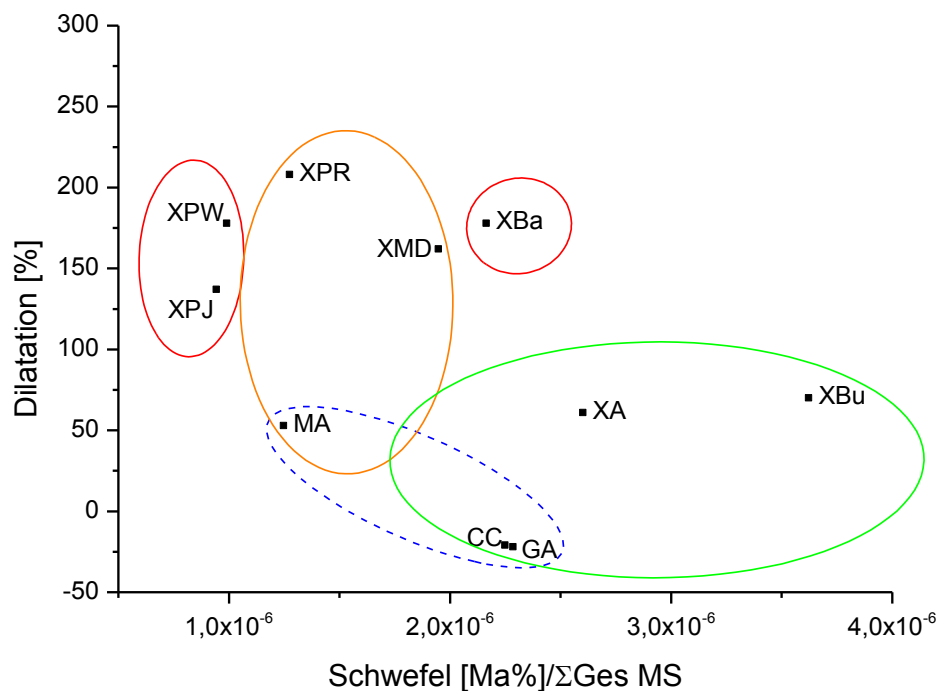


Diagramm 5-12: Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem Schwefelgehalt, der Σ Gesamt MS und der Dilatation

Eine Trennung nach dem Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen bzw. der Herkunft ist so nicht mehr möglich, wenn man beispielsweise statt der Dilatation oder Fluidität die ebenfalls wichtige technologischen Größe, den Vitrinitgehalt, gegen das Verhältnis zwischen dem Schwefelgehalt und der Σ Gesamt MS aufträgt.

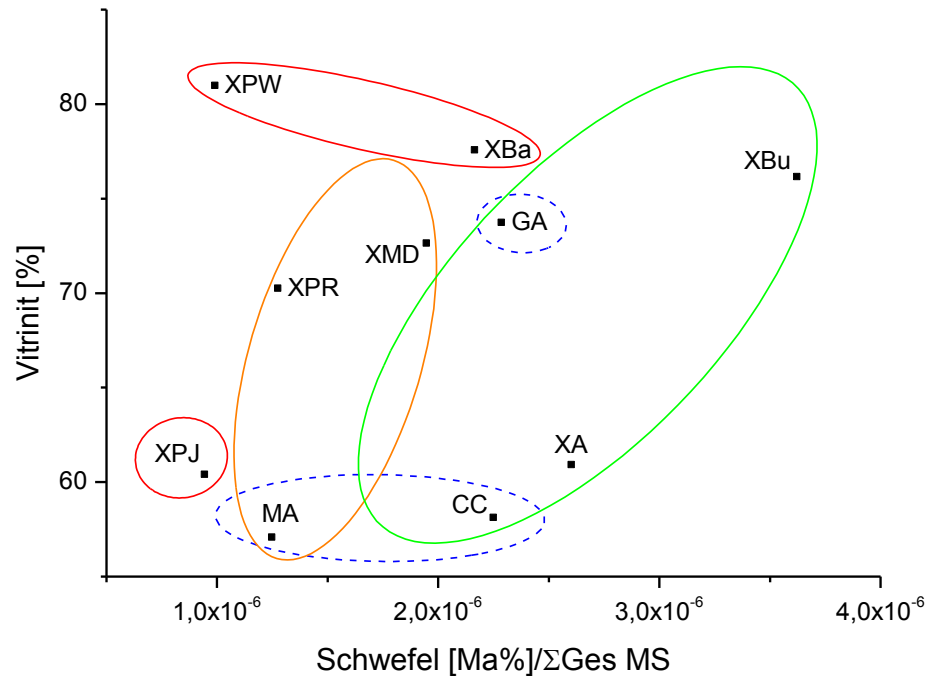


Diagramm 5-13: Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem Schwefelgehalt, der Σ Gesamt MS und dem Vitrinitgehalt

Die Pyrolyse-GC/MS somit in Kombination mit Routineparametern erste Möglichkeiten zur Gruppierung und Klassifizierung von Kokskohlen. Dabei kann jedoch auf eine dritte Dimension nicht verzichtet werden. Sie ermöglicht eine bessere Abgrenzung zwischen LV- und MV-Kohlen und grenzt Kohlen nach ihrer Herkunft ab. Hierfür müssen jedoch der Anteil an flüchtigen Bestandteilen bzw. die Herkunft bekannt sein. Es war darüber hinaus auch nicht möglich, auf Grund der Lage der Kohlen in den unterschiedlichen Plots die Güte der Verkokbarkeit abzulesen. Dies ist jedoch nicht nur auf das analytische und mathematische Verfahren, sondern auch auf die schon erwähnte Problematik der Definition von Grenzwerten für die unterschiedlichen Parameter zurück zu führen.

Es kann dennoch zielführend sein, weitere Faktoren/Dimensionen einzubeziehen. Dies ist jedoch nicht mehr visualisierbar und erfordert die Verwendung mathematischer Modelle wie die Diskriminanz- oder Faktorenanalyse. Hierfür können auch die Ergebnisse aus der Identifizierung in Kooperation mit der Firma *Lablicate UG* heran

gezogen werden. Werden dort Markersubstanzen und/oder –massenspuren gefunden, können diese als Faktoren mit in die Klassifizierung einbezogen werden.

6. SCHLUSSFOLGERUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode zur Untersuchung von Kokskohlen nach der, in der Literatur häufig für die Charakterisierung von Kohlen verwendete, Pyrolyse-Gaschromatographie Massenspektrometrie entwickelt. Diese konnten im Anschluss für zwei Fragestellungen verwendet werden:

- (1) Identifizierung von Kokskohlen
- (2) Klassifizierung von Kokskohlen

Die Entwicklung der Methode zur Untersuchung von Kokskohlen zeigte auf, dass die Py-GC/MS ein geeignetes analytisches Verfahren ist, um Kohlen besser analysieren zu können. Es wurde jedoch auch sehr deutlich, dass die Grenzen dieses Verfahrens in der Aufklärung von Strukturelementen und Substanzklassen liegen. Die Trennleistung der in dieser Arbeit verwendeten Gaschromatographie reicht nicht aus, um scharfe oder basisliniengetrennte Peaks zu erzeugen und somit die Identifizierung von Substanzen zu ermöglichen. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Versuche zur Soxhlet-Extraktion mit anschließender manueller Säulenchromatographie lieferten Gruppenspezifische Fraktionen (Eluate). Durch ATR-FTIR-Spektroskopie war es möglich ihren chemischen Charakter nachzuweisen. So besteht das Soxhlet-Extrakt der untersuchten Kohle hauptsächlich aus Aliphaten und polyzyklischen Aromaten mit aliphatischen Seitenketten. Auch Funktionalitäten wie Carbonyle und Stickstoffverbindungen wurden gefunden. Die mittels Py-GC/MS aufgenommenen Chromatogramme dieser Eluate zeigen zunächst zwar deutlich geringere Komplexität, bei den so erzeugten basisliniengetrennten Peaks handelt es sich dennoch weiterhin um Mischpeaks, in welchen sich keine Markersubstanzen, welche für die Identifizierung herangezogen werden könnten, finden ließen. Aus diesem Grund wurde eine Methode entwickelt, die eine Identifizierung der Kokskohlen direkt anhand ihrer – komplexen – Chromatogramme zulässt.

Die ersten Ansätze, lediglich die chromatographischen Daten für die Identifizierung mittels logistischer Regression und Bildanalyse zu berücksichtigen, waren zunächst erfolgreich. Die Darstellung des Routinebetriebes führte jedoch zu fehlerhaften Identifizierungen und geringen berechneten Wahrscheinlichkeiten. Auch die Anwendung der Entscheidungsbäume führte in diesem Zusammenhang zu keiner Verbesserung. Trotz der direkten Verwendung der chromatographischen Daten konnte kein robustes, gegen analytische Schwankungen widerstandsfähiges Verfahren etabliert werden. Der Einsatz

der Kryofokussierung konnte ebenfalls die chromatographischen Schwankungen nicht komplett ausgleichen. Erst die Verwendung der massenspektrometrischen Daten führte zu erfolgversprechenden Ergebnissen und weiterführenden Erkenntnissen. In Kooperation mit der Firma *Lablicate UG* werden die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse aufgegriffen, verarbeitet und weiter entwickelt. So konnte eine erste Datenbank aufgebaut werden, mit der die Überprüfungsmessungen erfolgreich zugeordnet wurden. Die Etablierung des Verfahrens in der Routineanalytik wird zur Vermeidung von Fehllieferungen und Reklamationen führen und den Einsatz nicht vorgesehener Kohlen im Stahlerzeugungsprozess verhindern. Darüber hinaus war es möglich, ein Verfahren zu entwickeln, welches die Vorhersage der Flüchtigen Bestandteile von Kokskohlen aus der Σ Gesamt MS zulässt. Auch eine Validierung dieser Methode konnte erfolgreich durchgeführt werden.

Für die Klassifizierung von Kokskohlen konnten erste Grundsteine gelegt werden. So ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, Kohlen nach ihrer Herkunft und ihrem Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen zu gruppieren. Durch den Einbezug weiterer Einflussgrößen konnte diese Trennung verfeinert werden. Die nach ASTM D388 – 05 vorgenommene Einteilung von Kohlen nach den Flüchtigen Bestandteilen ist jedoch ein limitierender Faktor. Die hier untersuchten Kohlen liegen gerade bei den MV und LV Kohlen so nah beieinander, dass eine Abgrenzung zwar möglich ist, aber schon geringe Schwankungen zu einem „Verschwimmen“ dieser Gruppierung führen können. Der Einbezug von weiteren Faktoren sowie die Anwendung mathematischer Modelle wird für eine eindeutige Gruppierung zwingend notwendig sein.

7. AUSBLICK

Das Endziel der Entwicklung einer Methode zur Identifizierung von Kokskohlen nach der Py-GC/MS ist es, ein robustes, validiertes und automatisiertes Verfahren zu etablieren und in die Routineanalytik der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* einzuführen. In Kooperation mit der Firma *Lablicate UG* entsteht, aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit, ein solches Verfahren. Hierfür werden noch weitere Untersuchungen nötig sein, welche u.a. die Normierung der Daten und die Validierung des Verfahrens betreffen. Weitergehend sollen Massen-Muster oder Marker-Massensignale gefunden werden. Diese sollen als zusätzliche Identifizierungsmerkmale eingesetzt werden und die Genauigkeit und Richtigkeit der Zuordnungen erhöhen.

Auch eine weitere Optimierung der in dieser Arbeit entwickelten analytischen Methode (MeKKDo) soll untersucht werden. Dabei wird geprüft, ob es zielführend ist nur bestimmte Retentionszeitfenster oder ausgesuchte Massensignale, wie sie im Rahmen der Optimierung der Identifizierung von Kohlen gefunden werden sollen, aufzuzeichnen und als Datenbasis heran zu ziehen. Beispielsweise könnte die Methode vom verwendeten Scan-Modus (Aufzeichnung aller Massensignale von 10 – 500 m/z) in den SIM (*single ion monitoring*, deutsch: Einzelionen-Monitoring)-Modus umgeschrieben werden. So werden nur spezifische und charakteristische Massensignale im Detektor erfasst und für die Identifizierung heran gezogen. Die Kombination unterschiedlicher Perspektiven und Datenbasen ist überdies ebenso denkbar.

Darüber hinaus sollen verwitterte Kohleproben ebenfalls bei der Identifizierung berücksichtigt und beurteilt werden. Dabei sollen zum einen die Beschreibung des Verwitterungszustandes und zum anderen die erfolgreiche Identifizierung dieser Kohlen im Fokus stehen. Schließlich soll eine Simulation von Alterungsprozessen durch Oxidation unter Einwirkung von UV-Strahlung und Wärme möglich werden.

Das Verfahren zur Vorhersage von Flüchtigen Bestandteilen von Kokskohlen aus ihrer Σ Gesamt MS soll weiter optimiert und damit die maximale absolute Abweichung des berechneten vom reellen Wert minimiert werden. Weiterführend soll die Klassifizierung deutlich vorangetrieben werden. Ziel ist es, aus den in dieser Arbeit gelegten Grundsteinen, eine klare Abgrenzung der Kohlen nach ihrer Verkokungsqualität zu erzeugen. So sollen die auf dem Weltmarkt offenkundigen Qualitätsverluste frühzeitig

erkannt werden. Die *ThyssenKrupp Steel Europe AG* soll hierdurch flexibler auf Veränderung auf dem Kokskohlenmarkt reagieren können.

Nach dem Abschluss dieser Untersuchungen mittels Py-GC/MS sind Arbeiten bezüglich der in den Kohlen vorliegenden Schwefelspezies vorgesehen. Möglich wird dies durch den Umbau der analytischen Apparatur vom massenselektiven Detektor (MS) zum Flammenphotometrischen Detektor (FPD) mit einem Wellenlängenfilter, welcher für das, bei der Verbrennung von Schwefelverbindungen emittierte Licht bei 394 nm, selektiv ist. Der in Kohlen enthaltene Schwefel geht während der Verkokung nicht komplett in die Gasphase über, sondern verbleibt im Koks, wodurch er unweigerlich in den Hochofenprozess eingeführt wird. Dies hat zur Folge, dass ein Teil des Schwefels im Roheisen verbleibt, aus welchem er vor der Veredelung in einem separaten Produktionsschritt entfernt werden muss. Um das Verhalten des Schwefels während der Produktionskette besser zu verstehen, sollen die in Kokskohlen vorliegenden Schwefelspezies erkannt und untersucht werden.

Die Pyrolyse-Gaschromatographie Massenspektrometrie sowie die Modifikation mit Flammenphotometrischem Detektor sollen weiterhin die Kohleforschung der *ThyssenKrupp Steel Europe AG* unterstützen und offene Fragestellungen aufklären.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der sinkenden Verfügbarkeit von qualitativ hochwertigen Kokskohlen mit gleichzeitig schwankenden Preisen für eben diesen Rohstoff, müssen stahlerzeugende Unternehmen wie die *ThyssenKrupp Steel Europe AG* Untersuchungen zur Qualitätssicherung intensivieren. Hierzu gehört neben der Qualitätskontrolle auch die Identifizierung von Kokskohlen direkt bei ihrer Anlieferung, um etwaige Fehllieferungen und Fremdbeimischungen frühzeitig zu erkennen. Die übliche Routineanalytik, wie beispielsweise die Bestimmung der Fluidität, der Flüchtigen Bestandteile und des Heizwertes, ist für diese Fragestellungen nicht mehr zielführend. Eine in der Literatur für komplexe Substanzen häufig herangezogene Analysenmethode ist die Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS). Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Py-GC/MS verwendet, um Kokskohlen zu charakterisieren, sie eindeutig auf Grund ihres chromatographischen Verhaltens zu identifizieren und aufbauend auf diesen Ergebnissen zu klassifizieren.

Zunächst wurde eine Methode zur Charakterisierung von Kokskohlen (MeKKDo) entwickelt, welche im Anschluss für die Fragestellungen verwendet wurde. Nach eingehender Untersuchung des pyrolytischen Verhaltens von Kokskohlen, konnte mit Hilfe von euklidischen Distanzen bewiesen werden, dass es berechenbare Unterschiede zwischen den Chromatogrammen der verschiedenen Kokskohlen gibt. Mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Verfahren aus der multivariaten Datenanalyse konnten zwei Methoden zur Identifizierung von Kokskohlen auf Grund ihrer Chromatogramme aufgebaut werden. Sowohl die logistische Regression als auch die Entscheidungsbäume konnten jedoch der Nachstellung des Routinebetriebs des Analysengerätes nicht standhalten. Chromatographische Einflüsse, wie Verschiebungen in den Retentionszeiten, führten zu nicht akzeptablen Abweichungen bei der Identifizierung. In Kooperation mit der Firma *Lablictae UG* wurden daher die massenspektrometrischen Daten herangezogen. Da diese unabhängig von chromatographischen Schwankungen sind, führte diese Herangehensweise zu einem validen Identifizierungssystem von Kokskohlen.

Erste Grundsteine für die Klassifizierung von Kokskohlen wurden gelegt. So war es möglich, die untersuchten Kohlen nach ihrer Herkunft zu trennen. Eine feinere und technologisch sinnvolle Trennung der Kohlen konnte bisher nicht vorgenommen werden. Hierfür sind weiterführende Untersuchungen der Kokskohlen notwendig.

Es konnte außerdem eine Methode zur Vorhersage von Flüchtigen Bestandteilen auf Grund ihrer in der Summe detektierten Massensignale entwickelt und validiert werden

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Gesetz zur Finanzierung der Beendigung des subventionierten Steinkohlebergbaus zum 2018 (Steinkohlefinanzierungsgesetz): SteinkohleFinG, 2007.
- [2] Stahlinstitut VDEh (Ed.), Stahlfibel, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2015.
- [3] J.A. MacPhee, L. Giroux, J.-P. Charland, J.F. Gransden, J.T. Price, *Fuel* 83 (2004) 1855–1860.
- [4] B.S. Ignasiak, D.M. Clugston, D.S. Montgomery, *Fuel* 51 (1972) 76–80.
- [5] B.S. Ignasiak, B.N. Nandi, D.S. Montgomery, *Fuel* 49 (1970) 214–221.
- [6] G.S. Metcalf, W. Windig, G.R. Hill, H.L. Meuzelaar, *International Journal of Coal Geology* 7 (1987) 245–268.
- [7] C. Lievens, D. Ci, Y. Bai, L. Ma, R. Thang, J.Y. Chen, Q. Gai, Y. Long, X. Guo, *Fuel Processing Technology* 116 (2013) 85–93.
- [8] J. Kong, R. Zhao, Y. Bai, G. Li, C. Zhang, F. Li, *Fuel Processing Technology* 127 (2014) 41–46.
- [9] X. Fan, X.-Y. Wei, Z.-M. Zong, *Fuel* (2013) 28–32.
- [10] M. Blaszkowski, E. Jakab, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 8 (1985) 189–194.
- [11] J. Dong, Z. Cheng, F. Li, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2013) 502–507.
- [12] J. Dong, F. Li, W. Xie, *Journal of Hazardous Materials* 243 (2012) 80–85.
- [13] H. Meuzelaar, B.L. Hoesterey, W. Windig, G.R. Hill, *Fuel Processing Technology* 15 (1987) 59–70.
- [14] M. Nali, F. Corana, L. Montanari, L. Pellegrini, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 29 (1994) 15–23.
- [15] P. Almén, Characterisation of Sulphur in Coal and in Model Compounds by Analytical Pyrolysis. Dissertation, Lund, 1994.

- [16] K.H. van Heek, W. Hodek, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrolchemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie 45 (1992) 877–885.
- [17] R.M. Davidson, Molecular structure of coal, London, 1980.
- [18] R. Gupta, Energy Fuels 21 (2007) 451–460.
- [19] A. Marzec, Fuel Processing Technology (1986) 39–46.
- [20] Franck und Knop, Kohleveredlung, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1979.
- [21] R. Schäfer, Untersuchung der rohstofflichen Eigenschaften der Kokskohlen zu Vorhersage und Beeinflussung der Koksqualität. Dissertation, Aachen, 2004.
- [22] D. Neubert, Röntgenfluoreszenzanalyse zur prozessnahen Analytik von Reduktionsmitteln für den Hochofenprozess. Dissertation, Duisburg-Essen, 2013.
- [23] Ruhrkohle Verkauf GmbH, Ruhrkohlen-Handbuch, 7th ed., Verlag Glückauf, Essen, 1987.
- [24] ASTM American Society for Testing and Materials International, Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque Gieseler Plastometer, ASTM International, West Conshohocken, 2008.
- [25] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Testing of solid fuels - Determination of the dilatation of coal, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998.
- [26] Y. Chen, R. He, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 90 (2011) 72–79.
- [27] P.R. Solomon, T.H. Fletcher, R.J. Pugmire, Fuel 72 (1993) 587–597.
- [28] B. Avid, B. Purevsuren, M. Born, J. Dugarjav, Y. Davaajav, A. Tuvshinjargal, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 68 (2002) 877.
- [29] J. Song, P. Peng, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 87 (2010) 129–137.
- [30] V. Zubkova, Analytical Bioanalytical Chemistry 2011 (2010) 3193–3209.
- [31] J.G. Speight, Applied Spectroscopic Reviews 29 (1994) 117–169.
- [32] R.P. Philp, X. de las Heras, Journal of Chromatography Library 51 (1992) B447-B473.

- [33] A. Heidenreich, Methodenentwicklung zur Charakterisierung und Quantifizierung von kosmetiktypischen Polymeren mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Dissertation, Hamburg, 2005.
- [34] H.-J. Hübschmann, Handbuch der GC/MS, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996.
- [35] S. Materazzi, A. Gentili, R. Curini, *Talanta* 69 (2006) 781–794.
- [36] Frontier Laboratories Ltd., Heart Cut-EGA GC/MS analysis of evolved gases from crude drug propolis. Technical Note PYA1-032E, accessed 26 November 2015.
- [37] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, 4th ed., Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1996.
- [38] K. Camman, *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg - Berlin, 2001.
- [39] M. Otto, *Analytische Chemie*, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, Weinheim, 2006.
- [40] P. Arendt, K.-H. van Heek, *Fuel* 60 (1981) 779–787.
- [41] K.-H. Ohrbach, W. Klusmeier, A. Kettrup, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 29 (1984) 147–152.
- [42] K.-H. Ohrbach, A. Kettrup, G. Radhoff, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 8 (1985) 195–199.
- [43] P.J. Tromp, J.A. Moulijn, J.J. Boon, *New Trends in Coal Science*, NATO ASI Series 244 (1988) 241–269.
- [44] T.I. Eglinton, S.R. Larter, J.J. Boon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 20 (1991) 25–45.
- [45] S. Laumann, V. Micić, M.A. Krüge, C. Achten, R.F. Sachsenhofer, J. Schwarzbauer, T. Hofmann, *Environmental Pollution* (2011) 2690–2697.
- [46] P.J. Tromp, J.A. Moulijn, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 15 (1989) 319–331.
- [47] M. Radke, H. Willsch, D. Leythaeuser, M. Teichmüller, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (1982) 1831–1848.
- [48] W. Windig, H.L. Meuzelaar, *Analytical Chemistry* 56 (1984) 2297–2303.

- [49] H.L. Meuzelaar, W. Windig, A.M. Harper, S.M. Huff, W.H. McClennen, J.M. Richards, *Science* 226 (1984).
- [50] H.L. Meuzelaar, A.M. Harper, R.J. Pugmire, J. Karas, *International Journal of Coal Geology* 4 (1984) 143–171.
- [51] Z. Klika, J. Serenčíšová, A. Kožušníková, I. Kolomazník, S. Študentová, J. Vontorová, *Fuel Processing Technology* 128 (2014) 119–127.
- [52] T. Chakravarty, W. Windig, G.R. Hill, H.L. Meuzelaar, *Energy & Fuels* 2 (1988) 400–406.
- [53] W. Windig, T. Chakravarty, J.M. Richards, H. Meuzelaar, *Analytica Chimica Acta* 191 (1986) 205–218.
- [54] G. van Graas, J.W. de Leeuw, P.A. Schenk, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2 (1980) 265.
- [55] G. van Graas, J.W. de Leeuw, P.A. Schenk, *Physics and Chemistry of the Earth* 12 (1980) 485–494.
- [56] P.A. Schenk, J.W. de Leeuw, T.C. Viets, J. Haverkamp, in: *Geological Society, London, Special Publications*, pp. 267–274.
- [57] L. Carlsen, J.V. Christiansen, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 35 (1995) 77–91.
- [58] R.P. Suggate, *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 43 (2000) 521–553.
- [59] P. Rath sack, M. Otto, *Fuel* (2014) 841–849.
- [60] K. Backhaus, B. Erichson, W. Plinke, R. Weiber, *Multivariate Analysenmethoden: Eine anwendungsorientierte Einführung*, 12th ed., Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [61] R. Bender, A. Ziegler, St. Lange, *Deutsche Medizinische Wochenschrift* (2002) T11-T13.
- [62] L. Breiman, J. Friedman, C.J. Stone, R.A. Olshen, *Classification And Regression Trees*, Chapman and Hall/CRC, London, 1984.
- [63] F. Brosius, *SPSS 8 Professionelle Statistik unter Windows*, 1st ed., International Thomson Publishing, Toronto, 1998.

- [64] H. Schels, Vereinfachte Clusteranalyse mit Excel: Clusteranalyse mit Excel nach einer hierarchischen Methode (Single-Linkage) - Kurzbeschreibung. Leitfaden Clusteranalyse - Teil 4, Saarbrücken, 2008.
- [65] International Organization for Standardization, Hard Coal - Size analysis by sieving, International Organization for Standardization, Genf, 1994.
- [66] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Testing of solid fuels - Sampling and sample preparation, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2006-2007.
- [67] Misbah-Ul-Hasan, A.S. Bhatti, A. Malik, Fuel Science and Technology INT'L 8 (1990).
- [68] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Prüfung fester Brennstoffe: Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2001.
- [69] ASTM American Society for Testing and Materials International, Standard Classification of Coals by Rank, ASTM International, West Conshohocken, 2005.

10. ANHANG

10.1 Anhang zur Methodenentwicklung

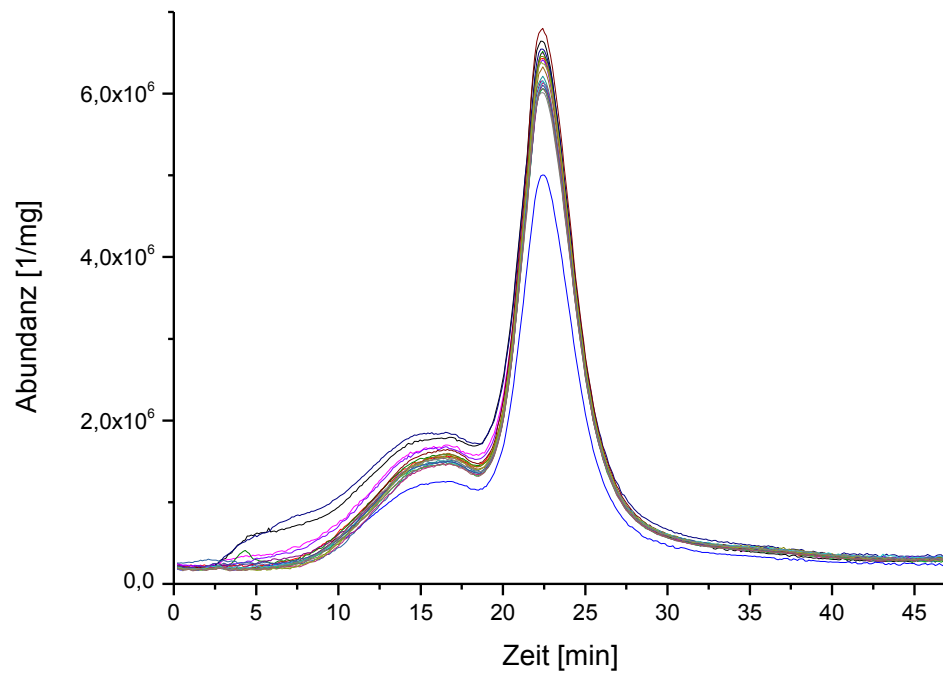


Diagramm 10-1: 20fach Messung einer Kokskehle zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Probenmenge von 0,4 mg (Heizrate 20 K/min)

10.2 Partikelgrößenanalyse - Ergebnisbericht



MASTERSIZER 2000

Probenname: KK

Gemessen: Donnerstag, 11. Juli 2013 13:50:49

Probenherkunft:
Datenursprung: Messung

Probenmaterial: Standardeinstellung

Dispergiertmodul: Scirocco 2000 (A)

Lichtschwächung: 3.30 %

Partikel RI: 1.520

Analysemodell: Universal

Dispergiertfluid: Trockendispersion

Meßbereich: 0.020 to 2000.0... um

Fit (gewichtet): 0.620 %

Konzentration: 0.0004 %Vol

Vol.Mittelwert D[4,3]: 37.318 um

Spezifische Oberfläche: 1.39 m²/g

Breite: 10.800

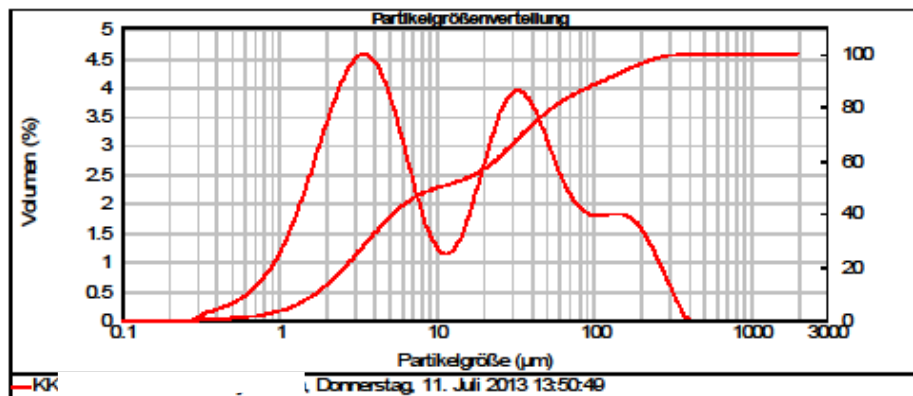
Gleichförmigkeit: 3.25

D[3,2]: 4.325 um

Verteilungsart: Volumen

d(0.1): 1.705 um

d(0.5): 10.369 um

d(0....): 113.690 um


Durchgangskurve

Größen-	Durchgang (%)	Größen-	Durchgang (%)
0.011	0.00	1.259	5.51
0.013	0.00	1.445	7.29
0.015	0.00	1.660	9.51
0.017	0.00	1.905	12.16
0.020	0.00	2.186	15.31
0.023	0.00	2.512	18.85
0.026	0.00	2.884	22.72
0.030	0.00	3.311	26.80
0.035	0.00	3.802	30.93
0.040	0.00	4.365	34.93
0.046	0.00	5.012	38.63
0.052	0.00	5.754	41.90
0.060	0.00	6.607	44.63
0.069	0.00	7.596	46.80
0.079	0.00	8.710	48.46
0.091	0.00	10.000	49.72
0.105	0.00	11.482	50.75
0.120	0.00	13.163	51.60
0.136	0.00	15.136	52.05
0.154	0.00	17.378	54.71
0.182	0.00	19.953	55.46
0.209	0.00	22.909	59.53
0.240	0.00	26.303	62.65
0.275	0.00	30.200	66.10
0.315	0.01	34.674	69.65
0.363	0.12	39.811	73.14
0.417	0.27	45.709	76.37
0.479	0.48	52.481	79.34
0.550	0.75	60.256	81.71
0.631	1.11	69.163	83.94
0.724	1.58	79.433	85.71
0.832	2.20	91.201	87.41
0.955	3.02	104.713	89.04
1.095	4.10	120.225	90.66

Häufigkeitsverteilung

Größen-	Durchgang (%)	Größen-	Durchgang (%)
136.036	92.29	136.036	92.29
156.469	93.94	156.469	93.94
181.970	95.52	181.970	95.52
206.930	96.97	206.930	96.97
238.663	98.19	238.663	98.19
275.423	99.10	275.423	99.10
316.226	99.70	316.226	99.70
363.076	99.99	363.076	99.99
416.669	100.00	416.669	100.00
476.630	100.00	476.630	100.00
543.541	100.00	543.541	100.00
600.957	100.00	600.957	100.00
660.436	100.00	660.436	100.00
691.764	100.00	691.764	100.00
954.993	100.00	954.993	100.00
1096.478	100.00	1096.478	100.00
1256.925	100.00	1256.925	100.00
1445.440	100.00	1445.440	100.00
1669.567	100.00	1669.567	100.00
1905.461	100.00	1905.461	100.00
2167.762	100.00	2167.762	100.00
2511.886	100.00	2511.886	100.00
2884.032	100.00	2884.032	100.00
3311.311	100.00	3311.311	100.00
3801.694	100.00	3801.694	100.00
4365.196	100.00	4365.196	100.00
5011.672	100.00	5011.672	100.00
5754.399	100.00	5754.399	100.00
6606.934	100.00	6606.934	100.00
7585.776	100.00	7585.776	100.00
8709.636	100.00	8709.636	100.00
10000.000	100.00	10000.000	100.00

Größen-	Häufigkeit (%)	Größen-	Häufigkeit (%)
0.011	0.00	1.259	1.79
0.013	0.00	1.445	2.22
0.015	0.00	1.660	2.67
0.017	0.00	1.905	2.97
0.020	0.00	2.186	3.13
0.023	0.00	2.512	3.54
0.026	0.00	2.884	3.87
0.030	0.00	3.311	4.08
0.035	0.00	3.802	4.13
0.040	0.00	4.365	4.00
0.046	0.00	5.012	3.71
0.052	0.00	5.754	3.27
0.060	0.00	6.607	2.73
0.069	0.00	7.596	2.17
0.079	0.00	8.710	1.65
0.091	0.00	10.000	1.26
0.105	0.00	11.482	1.04
0.120	0.00	13.163	1.04
0.136	0.00	15.136	1.25
0.154	0.00	17.378	1.65
0.182	0.00	19.953	2.15
0.209	0.00	22.909	2.67
0.240	0.00	26.303	3.13
0.275	0.00	30.200	3.44
0.315	0.01	34.674	3.56
0.363	0.11	39.811	3.48
0.417	0.15	45.709	3.23
0.479	0.21	52.481	2.87
0.550	0.27	60.256	2.48
0.631	0.36	69.163	2.13
0.724	0.47	79.433	1.87
0.832	0.62	91.201	1.70
0.955	0.82	104.713	1.63
1.095	1.09	120.225	1.62
1.259	1.40	136.036	1.64



MASTERSIZER



Probenname: KK

Gemessen: Donnerstag, 11. Juli 2013 13:51:51

Probenherkunft:

Datenursprung: Messung

Probenmaterial: Standardeinstellung

Dispersionsmodul: Scirocco 2000 (A)

Lichtschwächung: 2.67 %

Partikel RI: 1.520

Analysemodell: Universal

Dispersionsfluid: Trockendispersion

Meßbereich: 0.020 to 2000.0... um

Fit (gewichtet): 0.819 %

Konzentration: 0.0003 %Vol

Vol.Mittelwert D[4,3]: 33.241 um

Spezifische Oberfläche: 1.48 m²/g

Breite: 11.256

Gleichförmigkeit: 3.41

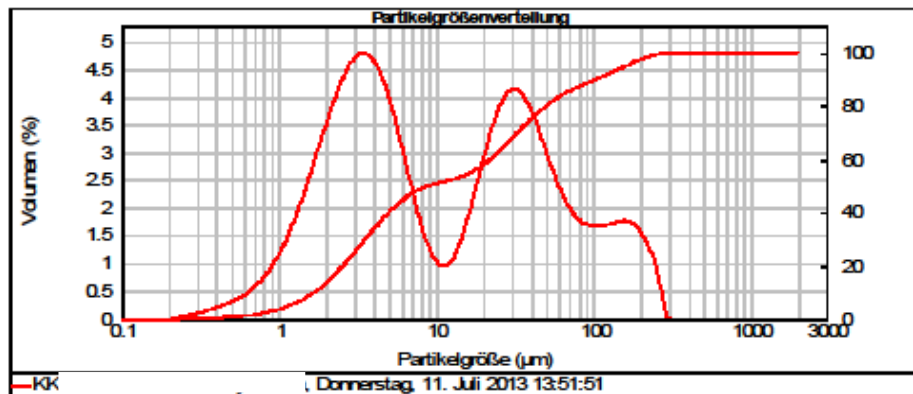
D[3,2]: 4.057 um

Verteilungsart: Volumen

d(0.1): 1.657 um

d(0.5): 8.775 um

d(0.9): 100.423 um



Durchgangskurve

Größen-	Durchgang (%)
0.011	0.00
0.013	0.00
0.015	0.00
0.017	0.00
0.020	0.00
0.023	0.00
0.026	0.00
0.030	0.00
0.035	0.00
0.040	0.00
0.045	0.00
0.052	0.00
0.060	0.00
0.069	0.00
0.079	0.00
0.091	0.00
0.105	0.00
0.120	0.00
0.136	0.00
0.156	0.00
0.182	0.00
0.209	0.00
0.240	0.01
0.275	0.07
0.316	0.16
0.363	0.28
0.417	0.46
0.479	0.69
0.550	0.96
0.631	1.37
0.724	1.86
0.832	2.50
0.955	3.34
1.095	4.45

Durchgangskurve

Größen-	Durchgang (%)
1.259	5.89
1.445	7.74
1.660	10.03
1.905	12.82
2.186	16.06
2.512	19.80
2.894	23.86
3.311	28.13
3.802	32.45
4.365	36.62
5.012	40.43
5.754	43.73
6.607	46.42
7.596	48.47
8.710	49.93
10.000	50.99
11.482	51.85
13.163	52.78
15.136	54.02
17.378	55.77
19.953	58.12
22.909	61.04
26.303	64.44
30.200	68.12
34.674	71.85
39.811	75.40
45.709	78.61
52.481	81.37
60.256	83.69
69.163	85.66
79.433	87.38
91.201	88.95
104.713	90.46
120.226	91.97

Durchgangskurve

Größen-	Durchgang (%)
136.036	93.52
159.489	95.12
181.970	96.69
206.930	98.13
239.863	99.28
275.423	99.98
316.228	100.00
363.078	100.00
416.869	100.00
478.630	100.00
549.541	100.00
630.957	100.00
724.436	100.00
831.764	100.00
954.993	100.00
1096.478	100.00
1258.925	100.00
1445.440	100.00
1659.907	100.00
1905.461	100.00
2187.762	100.00
2511.866	100.00
2894.032	100.00
3311.311	100.00
3801.894	100.00
4365.158	100.00
5011.872	100.00
5754.399	100.00
6606.934	100.00
7587.776	100.00
8709.636	100.00
10000.000	100.00

Durchgangskurve

Häufigkeitsverteilung

Größen-	Häufigkeit (%)
0.011	0.00
0.013	0.00
0.015	0.00
0.017	0.00
0.020	0.00
0.023	0.00
0.026	0.00
0.030	0.00
0.035	0.00
0.040	0.00
0.045	0.00
0.052	0.00
0.060	0.00
0.069	0.00
0.079	0.00
0.091	0.00
0.105	0.00
0.120	0.00
0.136	0.00
0.156	0.00
0.182	0.00
0.209	0.00
0.240	0.01
0.275	0.05
0.316	0.09
0.363	0.12
0.417	0.17
0.479	0.23
0.550	0.30
0.631	0.38
0.724	0.48
0.832	0.54
0.955	0.84
1.095	1.11
1.259	1.44

Häufigkeitsverteilung

Größen-	Häufigkeit (%)
1.259	1.84
1.445	2.30
1.660	2.78
1.905	3.27
2.186	3.71
2.512	4.06
2.894	4.28
3.311	4.32
3.802	4.16
4.365	3.81
5.012	3.31
5.754	2.69
6.607	2.05
7.596	1.47
8.710	1.05
10.000	0.86
11.482	0.93
13.163	1.25
15.136	1.75
17.378	2.34
19.953	2.93
22.909	3.40
26.303	3.68
30.200	3.73
34.674	3.56
39.811	3.20
45.709	2.76
52.481	2.33
60.256	1.97
69.163	1.72
79.433	1.57
91.201	1.51
104.713	1.51
120.226	1.55
136.036	1.55

Häufigkeitsverteilung



MASTERSIZER


Probenname: KK

Gemessen: Donnerstag, 11. Juli 2013 13:56:25

Probenherkunft:
Datenursprung: Messung

Probenmaterial: Standardeinstellung

Dispersiermodul: Scirocco 2000 (A)

Lichtschwächung: 2.74 %

Partikel RI: 1.520

Analysemodell: Universal

Dispersierfluid: Trockendispersion

Meßbereich: 0.020 to 2000.0... um

Fit (gewichtet): 0.455 %

Konzentration: 0.0003 %Vol

Vol.Mittelwert D[4,3]: 31.372 um

Spezifische Oberfläche: 1.43 m²/g

Breite: 9.756

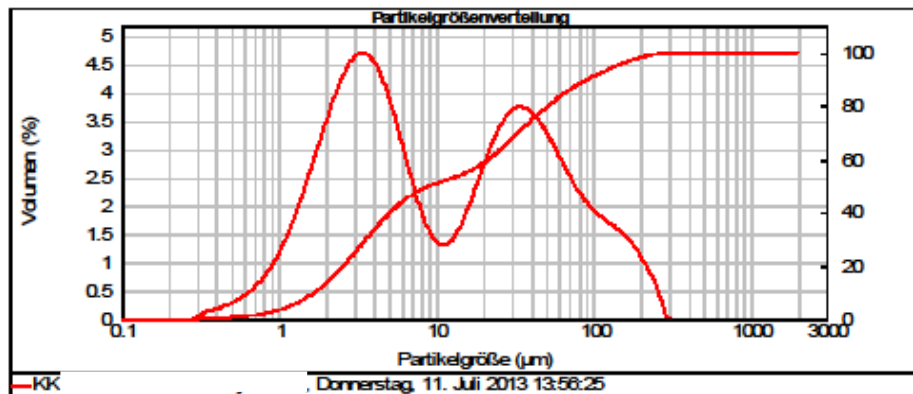
Gleichförmigkeit: 3.1

D[3,2]: 4.205 um

Verteilungsart: Volumen

d(0.1): 1.676 um

d(0.5): 9.025 um

d(0.9): 89.723 um

Durchgangskurve

Größen-	Durchgang (%)	Größen-	Durchgang (%)
0.011	0.00	1.259	5.54
0.013	0.00	1.445	7.30
0.015	0.00	1.660	9.81
0.017	0.00	1.905	12.80
0.020	0.00	2.186	15.86
0.023	0.00	2.512	19.55
0.026	0.00	2.884	23.95
0.030	0.00	3.311	27.77
0.035	0.00	3.802	32.01
0.040	0.00	4.355	36.09
0.045	0.00	5.012	39.82
0.052	0.00	5.754	43.09
0.060	0.00	6.607	45.80
0.069	0.00	7.586	47.95
0.079	0.00	8.710	49.63
0.091	0.00	10.000	50.97
0.105	0.00	11.482	52.15
0.120	0.00	13.168	53.39
0.136	0.00	15.136	54.67
0.154	0.00	17.378	55.70
0.182	0.00	19.953	56.95
0.209	0.00	22.909	58.63
0.240	0.00	26.303	60.65
0.275	0.00	30.200	62.91
0.316	0.01	34.674	65.30
0.363	0.12	39.811	67.85
0.417	0.27	45.709	70.49
0.479	0.48	52.481	73.21
0.550	0.75	60.256	76.05
0.631	1.12	69.163	79.10
0.724	1.60	79.433	82.28
0.832	2.23	91.201	85.62
0.955	3.07	104.713	89.19
1.095	4.19	120.226	93.00

Häufigkeitsverteilung

Größen-	Häufigkeit (%)	Größen-	Häufigkeit (%)	Größen-	Häufigkeit (%)	Größen-	Häufigkeit (%)
0.011	0.00	1.259	1.86	136.036	1.40		
0.013	0.00	1.445	2.31	159.489	1.25		
0.015	0.00	1.660	2.79	181.970	1.03		
0.017	0.00	1.905	3.26	206.930	0.76		
0.020	0.00	2.186	3.68	239.860	0.43		
0.023	0.00	2.512	4.02	275.423	0.01		
0.026	0.00	2.884	4.21	316.228	0.00		
0.030	0.00	3.311	4.24	363.078	0.00		
0.035	0.00	3.802	4.08	416.869	0.00		
0.040	0.00	4.355	3.74	476.630	0.00		
0.045	0.00	5.012	3.27	543.541	0.00		
0.052	0.00	5.754	2.71	620.957	0.00		
0.060	0.00	6.607	2.15	724.436	0.00		
0.069	0.00	7.586	1.67	851.764	0.00		
0.079	0.00	8.710	1.34	954.993	0.00		
0.091	0.00	10.000	1.19	1095.478	0.00		
0.105	0.00	11.482	1.04	1258.925	0.00		
0.120	0.00	13.168	0.90	1445.440	0.00		
0.136	0.00	15.136	0.78	1659.907	0.00		
0.154	0.00	17.378	0.68	1905.461	0.00		
0.182	0.00	19.953	0.59	2187.762	0.00		
0.209	0.00	22.909	0.51	2511.866	0.00		
0.240	0.00	26.303	0.44	2884.032	0.00		
0.275	0.00	30.200	0.38	3311.311	0.00		
0.316	0.01	34.674	0.33	3801.894	0.00		
0.363	0.12	39.811	0.28	4365.158	0.00		
0.417	0.27	45.709	0.24	5011.872	0.00		
0.479	0.48	52.481	0.21	5754.389	0.00		
0.550	0.75	60.256	0.18	6605.934	0.00		
0.631	1.12	69.163	0.15	7585.776	0.00		
0.724	1.60	79.433	0.13	8709.636	0.00		
0.832	2.23	91.201	0.11	10000.000	0.00		
0.955	3.07	104.713	0.09				
1.095	4.19	120.226	0.07				

Malvern Instruments Ltd.
 Malvern, UK
 Tel.: +44 (0) 1684-892456; Fax: +44 (0) 1684-892789

Mastersizer 2000 Version 5.12G
 SN: MAL1001584

Dateiname: KokoKohle.mea
 Messdatensatz-Nr.: 13
 11 Jul 2013 15:10:30

10.3 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des
Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des
Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des
Datenschutzes nicht enthalten.

10.4 Publikationsliste

Anna-Maria Domke, Martin Raulf, Ursula Telgheder, Jörg Flock; *Chromatographic studies for determining the quality of coking coal*; 8. Interdisziplinäres Doktorandenseminar, Fachgruppe “Analytische Chemie” der GDCh; Berlin; 2014 // *Poster*

Anna-Maria Domke, Martin Raulf, Ursula Telgheder, Jörg Flock; *Identifizierung von Kokskohlen nach der Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie*; 9. Interdisziplinäres Doktorandenseminar, Fachgruppe “Analytische Chemie” der GDCh; Berlin; 2015 // *Vortrag*

Anna-Maria Domke, Martin Raulf, Ursula Telgheder, Jörg Flock; *Identifizierung von Kokskohlen nach der Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie - Ein Anwendungsbeispiel aus der Kohleforschung*; 3. SIM-Pyrolyse Workshop; Oberhausen; 2015 // *Vortrag*

10.5 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Multivariate Datenanalyse für die Klassifizierung von Koks kohlen mittels Pyrolyse Gas chromatographie Massenspektrometrie“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

November 2015, Anna-Maria Domke